



**Departamento de Ciência dos Materiais**

# **Células Solares Semi-transparentes de Silício Amorfo Micro/Nanocristalino**

Lúcia Isabel Pedro de Gomes

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em engenharia dos materiais.

Orientador: Prof. Doutora Isabel Ferreira

Co-orientador: Prof. Doutor Hugo Águas

Lisboa 2009

## **Agradecimentos**

Gostaria de aproveitar esta oportunidade para agradecer à minha orientadora, a Prof. Doutora Isabel Ferreira, pelo enorme apoio e inúmeras sugestões para ultrapassar as dificuldades e desafios que surgiram no decorrer deste projecto. De facto, sem o dinamismo, acompanhamento e sempre boa disposição transmitidos pela Prof. Isabel, teria sido bastante difícil concluir este trabalho prático.

Agradeço também ao co-orientador, Professor Doutor Hugo Águas, não só pela sua disponibilidade no esclarecimento de dúvidas que surgiram ao longo do projecto, como também pelas ideias dadas para melhorar determinados etapas e processos.

Ao Prof. Doutor Rodrigo Martins e à Prof. Elvira Fortunato pelas sugestões e interesse demonstrados no decorrer deste trabalho prático.

Ao Engenheiro Leonardo Silva, por toda a ajuda e companheirismo demonstrados nas inúmeras horas passadas na câmara limpa do CEMOP. De facto uma pessoa brilhante, de confiança e um verdadeiro amigo! Obrigada.

Ao Doutor Luís Pereira, que sempre se mostrou disponível para ensinar e ajudar em todas as questões que lhe foram apresentadas.

Ao Doutor Leandro Raniero, pelas horas de formação e familiarização com o sistema de PECVD. Foi com a ajuda do Leandro que produzi a minha primeira célula solar de silício amorfo!

Queria agradecer também a toda a equipa do CENIMAT e CEMOP que sempre me acompanharam ao longo deste trabalho. É com prazer e alegria que ali se trabalha!

Aos meus pais, Henrique e Laura, os Melhores do Mundo. Apesar de ser frase feita, é do fundo do coração que lhes agradeço por todo o esforço, ajuda, sincera amizade, carinho e verdadeiramente muito amor que me dedicaram ao longo da minha vida. O melhor para vocês e para a minha Maria Madalena que também me ajudaram tão bem a criar e a educar. Tudo isto sem a vossa ajuda teria sido impossível. OBRIGADA!

À minha irmã Ana Luísa pelas palavras de coragem e de incentivo e aos meus tios Luísa e José Fernando pelo carinho e apoio demonstrados.

**Simbologia**

AFM	Microscopia de força atômica
a-Si	Silício amorfo
a-Si:H	Silício amorfo hidrogenado
B.C.	Banda de condução
BIPV	Building integrated photovoltaic
B.V.	Banda de valência
c-Si	Silício monocristalino
IEA	Agência Internacional de energia
FTIR	Espectroscopia de infravermelho, por transformada de Fourier
nc-Si:H	Silício nanocristalino
Rf-PECVD	Rádio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
SHS	Solar home systems
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
TCO	Transparent Conductive Oxide
TFSC	Thin film solar cells
$\mu$ c-Si:H	Silício microcristalino

**Símbolos**

A	Absorvância
c	Velocidade da luz
d	Espessura
E	Energia
$E_{op}$	Hiato óptico
FF	Factor de forma
h	Constante de Planck
H	Factor de Haze
$I_D$	Corrente do díodo no escuro
$I_L$	Fotocorrente gerada
$I_m$	Corrente máxima
$I_{sc}$	Corrente de curto-circuito

$I_0$	Corrente de saturação
$J_{sc}$	Densidade de corrente de curto-circuito
$K$	Constante de Boltzmann
$n_e$	Número de electrões gerados
$P_{in}$	Potência incidente
$P_m$	Potência máxima
$q$	Carga do electrão
$QE$	Eficiência quântica
$R$	Reflectância
$RE$	Resposta espectral
$R_s$	Resistência folha
$R_s$	Resistência em série
$R_{sh}$	Resistência em paralelo
$T$	Temperatura
$T_d$	Transmitância difusa
$T_e$	Transmitância especular
$T_t$	Transmitância total
$V_m$	Tensão máxima
$V_{oc}$	Tensão de circuito aberto
$\alpha$	Coeficiente de absorção
$\phi$	Função de trabalho
$\mu_H$	Mobilidade dos portadores
$\sigma$	Condutividade eléctrica
$n_0$	Concentração de portadores
$\eta$	Eficiência de conversão
$\Delta E$	Energia de activação
$\rho$	Resistividade eléctrica
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Frequência da radiação incidente



## Índice

Agradecimentos.....	1
1   Resumo .....	14
Abstract .....	15
2   Historial.....	17
2.1   A energia solar fotovoltaica no sistema energético mundial e português .....	18
3   Aplicações .....	23
4   Introdução Teórica .....	25
4.1   Silício amorfo .....	25
4.2   Silício amorfo hidrogenado .....	26
4.3   Princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica .....	27
4.4   Células solares de silício amorfo micro/nanocristalino.....	35
4.4.1   Principais características .....	36
4.4.2   Processos de fabrico .....	38
4.5   Estado da arte.....	39
4.5.1   Células solares de silício cristalino/policristalino .....	41
4.5.2   Células solares de silício amorfo .....	43
4.5.3   Células de silício microcristalino/ nanocristalino .....	45
5   Células solares semi-transparentes.....	48
6   Descrição experimental.....	54
6.1   Estrutura das células produzidas.....	54
6.2   Contacto frontal.....	55
6.2.1   Produção de TCO .....	55
6.2.2   Preparação e limpeza do substrato.....	56
6.2.3   Técnica de produção utilizada.....	56
6.2.4   Técnicas de caracterização utilizadas.....	59
6.2.4.1   Espessura.....	59
6.2.4.2   Caracterização eléctrica .....	59
6.2.4.3   Caracterização óptica .....	60
6.3   PIN de silício amorfo nanocristalino.....	61

6.3.1	Sistema de produção .....	62
6.3.2	Técnicas de caracterização das camadas n, i e p.....	66
6.3.2.1	Condutividade e energia de activação .....	66
6.3.2.2	Determinação da composição.....	67
6.3.2.3	Determinação da morfologia .....	68
6.3.3	Caracterização de células solares.....	69
6.3.3.1	Curva característica I-V .....	69
6.3.3.2	Resposta espectral .....	70
6.4	Contacto Posterior - Metal .....	71
6.4.1	Técnicas de produção .....	72
6.4.2	Técnicas de caracterização .....	73
6.4.2.1	Determinação da espessura.....	73
6.4.2.2	Caracterização eléctrica .....	74
6.4.2.3	Caracterização morfológica.....	74
6.5	Células solares semi-transparentes.....	75
6.5.1	Padrões das máscaras .....	76
6.5.1.1	Padrões realizados .....	78
6.5.1.2	Padrões escolhidos.....	81
6.6	Etapas de processamento .....	82
6.6.1	Fotolitografia .....	83
6.6.2	Erosão seca e húmida.....	85
7	Resultados .....	89
7.1	Estrutura das células solares semi-transparentes.....	89
7.1.1	Contacto frontal e posterior.....	89
7.2	Camadas PIN de silício amorfo/micro-nanocristalino .....	98
7.2.1	Camada p.....	104
7.2.2	Camada I .....	106
7.2.3	Camada n.....	112
8	Células solares semi-transparentes.....	115
8.1	Células realizadas e testadas .....	116
9	Protótipos .....	119

9.1	Células 10cmx10cm num caixilho.....	119
9.2	Janelas inteligentes.....	120
10	Conclusões e perspectivas futuras .....	123
11	Bibliografia.....	126

## Índice de figuras

Figura 1.1 – Protótipo desenvolvido no decorrer deste trabalho de uma janela com células semi-transparentes. ....	16
Figura 2.1 - Previsões de Produção Energética e contributo de Fontes Renováveis nos países da IEA (Agência Internacional de Energia) [18] [48]. ....	20
Figura 2.2 - Volume de mercado mundial fotovoltaico [54]. ....	21
Figura 2.3 - Fotografia da central fotovoltaica de Serpa.....	22
Figura 3.1 - Distribuição dos elementos na crosta terrestre [6]. ....	23
Figura 3.2 - Esquerda) Candeeiros fotovoltaicos para iluminação pública; direita) Central fotovoltaica ligada à rede eléctrica, instalada na cobertura de um edifício [5]. ....	23
Figura 3.3 - Esquerda) Instalação da cobertura de um edifício com células de silício amorfo; direita) - Cobertura de uma vivenda com células fotovoltaicas e abastecimento de um veículo eléctrico [5].....	24
Figura 3.4 – Esquerda: aplicações de painéis solares em paredes de habitações [50]; direita: módulo fotovoltaico flexível da Fuji Electric Systems [51].....	24
Figura 3.5 – Adaptação de painéis solares em telhados e fachadas conseguindo um efeito semi-transparente [50].....	24
Figura 4.1 - Distribuição de estados nos semicondutores amorfos com diferentes níveis de compensação das ligações flutuantes por átomos de hidrogénio [11]. ....	26
Figura 4.2 - Formação da junção PN [14]. ....	28
Figura 4.3 - Junção PN polarizada inversamente [14]. ....	28
Figura 4.4 - Junção PN polarizada directamente [14]. ....	29
Figura 4.5 - Esquema ilustrativo duma junção PIN [Adaptado de referência 20] [59]. ....	29
Figura 4.6 - Aproveitamento do espectro solar por diferentes materiais constituintes de células solares (source: Hahn-Meitner-Institut Berlin) [19].....	30
Figura 4.7 - Geração de pares electrão - buracos pelos fotões [20]. ....	31
Figura 4.8 - Curva característica de uma célula solar no escuro e sob iluminação [21]. ....	31
Figura 4.9 - Curva característica J-V de uma célula solar [11].....	33
Figura 4.10 - Influência da temperatura nos parâmetros eléctricos: Tensão e Corrente [20]. ....	34

Figura 4.11 - Diagrama da influência da diluição de hidrogénio na morfologia e tamanho de grão das películas [11].	36
Figura 4.12 - Células solares comerciais de silício cristalino: Esquerda) BP Solar Saturn: direita) Sum Power A-300.	42
Figura 4.13 - Esquerda) Fotografia de uma célula solar Sliver®; direita) Fotografia de um protótipo de um módulo Sliver® em teste pela Sandia National Labs [32].	43
Figura 4.14 - Corte transversal de uma célula solar de a-Si:H de dupla junção [Adaptado da referência 22].	44
Figura 4.15 - Corte transversal de uma célula solar de a-Si:H de tripla junção [Adaptado da referência 22].	44
Figura 4.16 - Célula solar cristalina e HIT produzidas pela Sanyo [35].	45
Figura 4.17 - Comparação da resposta espectral de uma célula de multijunção micromorfa com uma célula de multijunção amorfa. [Adaptado da referência 57].	46
Figura 4.18 - Corte transversal de uma célula solar micromorfa da IMT Neuchâtel [Adaptado da referência 57].	46
Figura 5.1 - Crescimento do mercado de Tfpv – thin films photovoltaics [34].	48
Figura 5.2 - Edifício da fábrica MSK em Fukuoka no Japão, revestido com a-Si:H com transmitância de 10%, da MSK [37].	49
Figura 5.3 - Fotografia de uma fachada de uma biblioteca, revestida por módulos semitransparentes da PHOTOTRONIKS SOLAR TECHNIK GmbH (PST) [39].	50
Figura 5.4 - Esquerda) Fachadas revestidas de células solares transparentes de a-Si:H; direita) painéis semi-transparentes de a-Si:H da RWE Schott solar [40].	50
Figura 5.5 - Vidros de janela revestidos por células solares transparentes: esquerda) de primeira geração de Power Glass; direita) de segunda geração de Power Glass [41].	51
Figura 5.6 - Edifício da Kowa Elementary School, Tokyo, Japão, constituída por células de silício cristalino da MSK: esquerda) vista exterior; direita) varanda interior [42].	51
Figura 5.7 - Fotografia de uma estrutura (estufa) com células solares transparentes da Sunways [43].	52
Figura 5.8 - Fotografias de fachadas com células solares transparentes da Sunways com diferentes formas de apresentação [43].	52
Figura 5.9 – Painéis semi-transparentes de silício policristalino no edifício ZICER.	53

Figura 6.1 - Esquema da estrutura das células solares de silício amorfo nanocristalino produzidas neste trabalho. ....	55
Figura 6.2 - Ilustração do bombardeamento atómico do Árgon sobre o alvo [46]. ....	57
Figura 6.3 - a) Sistema de pulverização catódica situado na câmara limpa do CEMOP; b) Pormenor do plasma durante o processo de produção do TCO.....	58
Figura 6.4 - Perfilómetro Dektak existente no laboratório de películas finas do CENIMAT. ....	59
Figura 6.5 - Sistema Biorad HL5500, para medição por efeito de Hall, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT. ....	60
Figura 6.6 – Espectrofotómetro existente na “câmara escura” do CEMOP e utilizado neste trabalho. ....	60
Figura 6.7 - Esquema ilustrativo da constituição duma célula solar produzida de junção PIN. ...	61
Figura 6.8 - Sistema das “três câmaras” existente na câmara limpa do CEMOP.....	62
Figura 6.9 - a)Painel de linhas de gás utilizados no processo com “mass flows” integrados, b) painel de comutação das câmaras de PECVD. ....	63
Figura 6.10 - Reactor de PECVD utilizado ao longo deste trabalho prático.....	64
Figura 6.11 - Sistema de vácuo que suporta o processo de PECVD.....	64
Figura 6.12 - a) Porta-substratos; b) Disco metálico (shutter).....	65
Figura 6.13 - Microscópio electrónico de varrimento de efeito campo, S-1400 Hitachi, existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro.....	68
Figura 6.14 - Esquerda) Simulador solar existente no CENIMAT; direita) Gaveta do simulador com célula solar teste.....	70
Figura 6.15 - Esquema experimental utilizado na determinação da resposta espectral.....	71
Figura 6.16 - Célula solar produzida ao longo deste trabalho, metalizada com o padrão para teste.....	71
Figura 6.17 – Esquerda) sistema de evaporação assistida por canhão de electrões; direita) pormenor do interior do sistema. ....	73
Figura 6.18 – Sistema utilizado na determinação da função de trabalho dos contactos estudados, situado no CENIMAT.....	74
Figura 6.19 – Sistema de AFM situado no CENIMAT.....	75
Figura 6.20 - Célula solar semi-transparente de silício amorfo produzida neste trabalho (dimensão 10cmx10cm). ....	76

Figura 6.21 - Padrões estudados para a realização de células solares semi-transparentes de dimensão 4cmx4cm.....	77
Figura 6.22 - Padrões estudados/escolhidos para a realização de células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm. ....	78
Figura 6.23 - Simulador solar utilizado na medida de transmitância das células semi-transparentes; em ambas as fotografias é visível o sensor do radiómetro para obter o valor da radiação das lâmpadas. ....	79
Figura 6.24 - Padrões realizados nas células solares de dimensão 4cmx4cm e respectivas transmitâncias. ....	80
Figura 6.25 - Padrões realizados nas células solares de dimensão 10cmx10cm e respectivos valores de transmitância. ....	81
Figura 6.26 - Padrões escolhidos das células solares semi-transparentes de dimensão 4cmx4cm. ....	82
Figura 6.27 - Padrões escolhidos das células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm.....	82
Figura 6.28 - Ilustração do processo de fotolitografia no fotoresiste positivo e negativo. ....	84
Figura 6.29 - Alinhador de máscaras utilizado no processo de produção das células solares semi-transparentes. ....	84
Figura 6.30 - Célula solar semi-transparente após a erosão húmida do alumínio. ....	85
Figura 6.31 - Célula solar semi-transparente após a erosão seca do silício.....	86
Figura 6.32 - Sistema de <i>dry etching</i> utilizado na produção das células solares semi-transparentes, situado na câmara limpa do CEMOP. ....	87
Figura 7.1 - Constituição das células solares produzidas ao longo deste trabalho prático. ....	89
Figura 7.2 - Gráfico da transmitância especular para o GZO utilizado ao longo deste trabalho prático.....	90
Figura 7.3 - Gráfico da transmitância total e reflectância do GZO utilizado ao longo deste trabalho prático. ....	91
Figura 7.4 - Gráfico da absorvância do GZO utilizado. ....	91
Figura 7.5 - Gráfico da variação do factor de Haze em função do comprimento de onda.....	92
Figura 7.6 - Gráfico do cálculo do hiato óptico do GZO utilizado ao longo deste trabalho prático. ....	93

Figura 7.7 - Imagem da morfologia do TCO obtida por microscopia electrónica de varrimento.	94
Figura 7.8 - Imagem 3D da superfície do TCO num varrimento de 5µm obtida por AFM. ....	95
Figura 7.9 – Esquerda) Imagem morfológica da superfície do TCO; direita) Imagem do traçado de fase existente no TCO. ....	95
Figura 7.10 - Imagem da morfologia do alumínio obtida por microscopia electrónica de varrimento. ....	96
Figura 7.11 - Imagem 3D da superfície do alumínio obtida por AFM. ....	97
Figura 7.12 – Imagem morfológica da superfície do alumínio num varrimento de 5µm. ....	97
Figura 7.13 – Imagem obtida por AFM do traçado de fases existentes do alumínio. ....	98
Figura 7.14 - Caracterização das células solares teste optimizadas: esquerda) curva I-V; direita) resposta espectral. ....	100
Figura 7.15 - Esquerda) imagem do TCO obtida por SEM após fotolitografia; direita) pormenor de um buraco no TCO. ....	101
Figura 7.16 - Esquerda) imagem obtida por SEM do TCO com “buracos” cobertos pelo silício; direita) pormenor de um “buraco”. ....	101
Figura 7.17 - Esquerda) imagem obtida por SEM de um “buraco” no TCO coberto com silício e posteriormente com alumínio; direita) corte transversal do mesmo “buraco”. ....	102
Figura 7.18 - Células solares com diferentes espessuras de SiO <sub>2</sub> entre a junção PIN e o alumínio. ....	102
Figura 7.19 - Células solares C1, C2 e C3 divididas para posteriores experiências. ....	103
Figura 7.20 - Gráfico da transmitância da camada p nos reactores “Le” e “So” ....	105
Figura 7.21 - Hiato ópticos da camada p em cada um dos reactores. ....	105
Figura 7.22 - Gráfico da condutividade em função da temperatura para a camada p nos reactores “Le” e “So” ....	106
Figura 7.23 - Espectro de transmitância para a camada I produzida nos reactores “Le” e “So”. ....	107
Figura 7.24 - Variação de $(\alpha h\nu)^2$ com $h\nu$ para a determinação do Hiato óptico da camada i nos reactores “Le” e “So” ....	107
Figura 7.25 - Gráfico da condutividade em função da temperatura para a camada I nos reactores “Le” e “So”. ....	108
Figura 7.26 - Espectro de absorção obtido pela técnica de FTIR. ....	109



Figura 7.27 - Imagem de SEM da superfície do silício produzido ao longo deste trabalho prático.	110
Figura 7.28 - Imagem 3D da superfície do silício obtida por AFM.	110
Figura 7.29 - Esquerda) Imagem morfológica da superfície do silício; direita) Imagem do traçado de fase existente no silício.	111
Figura 7.30 - Gráfico de absorção obtido pela técnica de FTIR.	111
Figura 7.31 - Espectro da transmitância para a camada n nos reactores “Le” e “So”.	112
Figura 7.32 - Variação de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ da camada n para cada um dos reactores “Le” e “So”.	113
Figura 7.33 - Gráfico da condutividade em função da temperatura para a camada n dos reactores “Le” e “So”.	113
Figura 8.1 - Caracterização das células solares teste de silício amorfo: esquerda) curva I-V; direita) resposta espectral.	115
Figura 8.2 - Imagem obtida por SEM do corte transversal de uma célula solar produzida.	115
Figura 8.3 - Fotografia de um protótipo de uma célula solar de dimensão 4cmxcm.	116
Figura 8.4 - Curva característica de uma célula solar semi-transparente de dimensão 4cmx4cm, cujo padrão é o xadrez apresentado na figura anterior.	116
Figura 8.5 - Curva da resposta espectral da célula acima caracterizada.	117
Figura 8.6 - Célula solar semi-transparente em funcionamento produzida em substrato de 10cmx10cm.	117
Figura 8.7 - Curva I-V de uma das células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm produzidas neste trabalho.	118
Figura 8.8 - Curva da resposta espectral da célula referida na figura 39.	118
Figura 9.1 - Fotografia do caixilho de alumínio composto por quatro células solares semi-transparentes, neste exemplo, com quatro padrões diferentes.	119
Figura 9.2 - Esquema da configuração do dispositivo para aplicação em janelas EC: a) estado OFF b) estado ON [47].	120
Figura 9.3 - Ilustração da integração de uma janela electrocrómica com uma célula solar – Janela Inteligente.	121
Figura 9.4 - Primeiros protótipos de “janelas inteligentes” desenvolvidos.	122

## Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Previsões para países da IEA (Cenário da Política Internacional Avançada) [16] [48]. .....	19
Tabela 4.1 - Características electro-ópticas do silício amorfo (a-Si:H) e do silício microcristalino (μc-Si). ....	37
Tabela 4.2 - Propriedades optoelectrónicas do silício nanocristalino (nc-Si) e silício amorfo (a-Si) [Adaptado da referência 29]. ....	37
Tabela 4.3 - Tabela dos gases utilizados no processo de RF PECVD. ....	39
Tabela 4.4 - Máxima eficiência fotovoltaica para os tipos de células descritas acima [Adaptado da referência 55]. ....	40
Tabela 4.5 - As melhores eficiências de células solares de filme fino (%) [Adaptado da referência 57]. ....	40
Tabela 4.6 - Eficiência energética para diferentes produtores na produção em larga escala [Adaptado da referência 56]. ....	41
Tabela 6.1 - Parâmetros de deposição utilizados na produção de ZGO .....	58
Tabela 6.2 – Parâmetros de deposição das camadas n, i e p de μc/nc-Si:.....	66
Tabela 6.3 – Ligações presentes numa película de a-Si:H produzida neste trabalho. ....	68
Tabela 6.4 - Parâmetros característicos do processo de evaporação térmica assistida por canhão de electrões do contacto posterior (Al). ....	72
Tabela 6.5 - Parâmetros e condições utilizadas na erosão seca do silício. ....	87
Tabela 7.1 - Medidas de efeito de Hall para as várias amostras de GZO utilizado na produção das células solares neste projecto. ....	94
Tabela 7.2 - Condições de deposição da junção $Pb_1b_2IN$ . ....	99
Tabela 7.3 - Condições de deposição da junção PIN de silício amorfo. ....	104
Tabela 7.4 – Resumo das propriedades electro-ópticas das camadas n, i e p nos dois reactores. .....	114

## 1 Resumo

Este trabalho teve por objectivo produzir e caracterizar células solares semi-transparentes de silício amorfo/microcristalino (a-Si:H/ $\mu$ c-Si) para aplicação em janelas.

O tipo de estrutura de célula utilizada teve por base estudos prévios que conduziram a resultados otimizados: vidro/ TCO/ p/ i' / i/ n/ metal. As camadas semicondutoras p, i', i e n foram produzidas por deposição química de vapores assistida por plasma (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) de 27,12 MHz (camada intrínseca – i) e de 13,56 MHz (camadas p, i, e n). A camada i' é uma camada de bloqueio (buffer layer) à difusão de impurezas da camada p para a camada intrínseca.

O TCO (transparent conductor oxide) usado foi o óxido de zinco dopado com gálio (GZO), devido à sua estabilidade química e textura natural de superfície.

O trabalho realizado teve três principais componentes:

1) Reprodução e optimização das células solares. Esta etapa inclui a produção de células solares, a optimização do processo e ainda toda a caracterização electro-óptica necessária à optimização das células.

2) Projecto e desenho de várias máscaras que permitissem produzir células semi-transparentes. Nesta fase estudaram-se diferentes máscaras de modo a obter um processo simples e uma transmitância superior a 50%. Os testes foram realizados em amostras 4cmx4cm.

3) A última etapa consistiu na produção de um protótipo demonstrativo da tecnologia desenvolvida. Nesta etapa foram realizados testes em amostras de 10cmx10cm com base nos testes da etapa 2. O protótipo final consiste na produção de uma janela com vidros de 10cmx10cm.

Com o culminar do trabalho foi realizado um protótipo com a incorporação da célula semi-transparente de 10x10 cm<sup>2</sup> no caixilho de uma janela. A integração da célula solar semi-transparente com uma janela electrocrómica constituiu o desafio final deste trabalho.

## Abstract

The present work aims to the production and characterization of amorphous/microcrystalline silicon (a-Si:H/ $\mu$ c-Si) based transparent solar cells for windows application.

The produced solar cells structure is as follows: *glass/TCO/p/i'/i/n/metal*. The semiconductor layers *p*, *i'*, *i* e *n* were obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) of 27.12MHz for the intrinsic *i* layer and 13.56MHz for the other layers. The *i'* layer is a buffer layer that prevents the diffusion of impurities of the *p* layer to the intrinsic layer.

Gallium doped Zinc oxide was used as the transparent conductor oxide (TCO) due to its chemical stability and natural surface texture.

This work was divided in three main stages:

- 1) Solar cells optimization and reproduction. This stage includes the solar cells production, process optimization and all the necessary optoelectronic characterization.
- 2) Patterns/geometries development to produce semi-transparent solar cells. In this stage several masks were studied to attain a transmittance above 50% with a simple production process. For these tests 4x4cm samples were used.
- 3) The final stage is the production of a prototype that demonstrates the applied technology. In this stage 10x10cm samples were tested taking into account the results obtained in stage 2. The final prototype consists in the production of semi-transparent solar cells in a window with 10x10cm glasses.

At the final stage of this project a prototype of a window with an incorporated 10x10 cm<sup>2</sup> semi-transparent solar cell was produced. The combination of the semi-transparent solar cell with an electrochromic window proved to be the greatest challenge of the whole work.

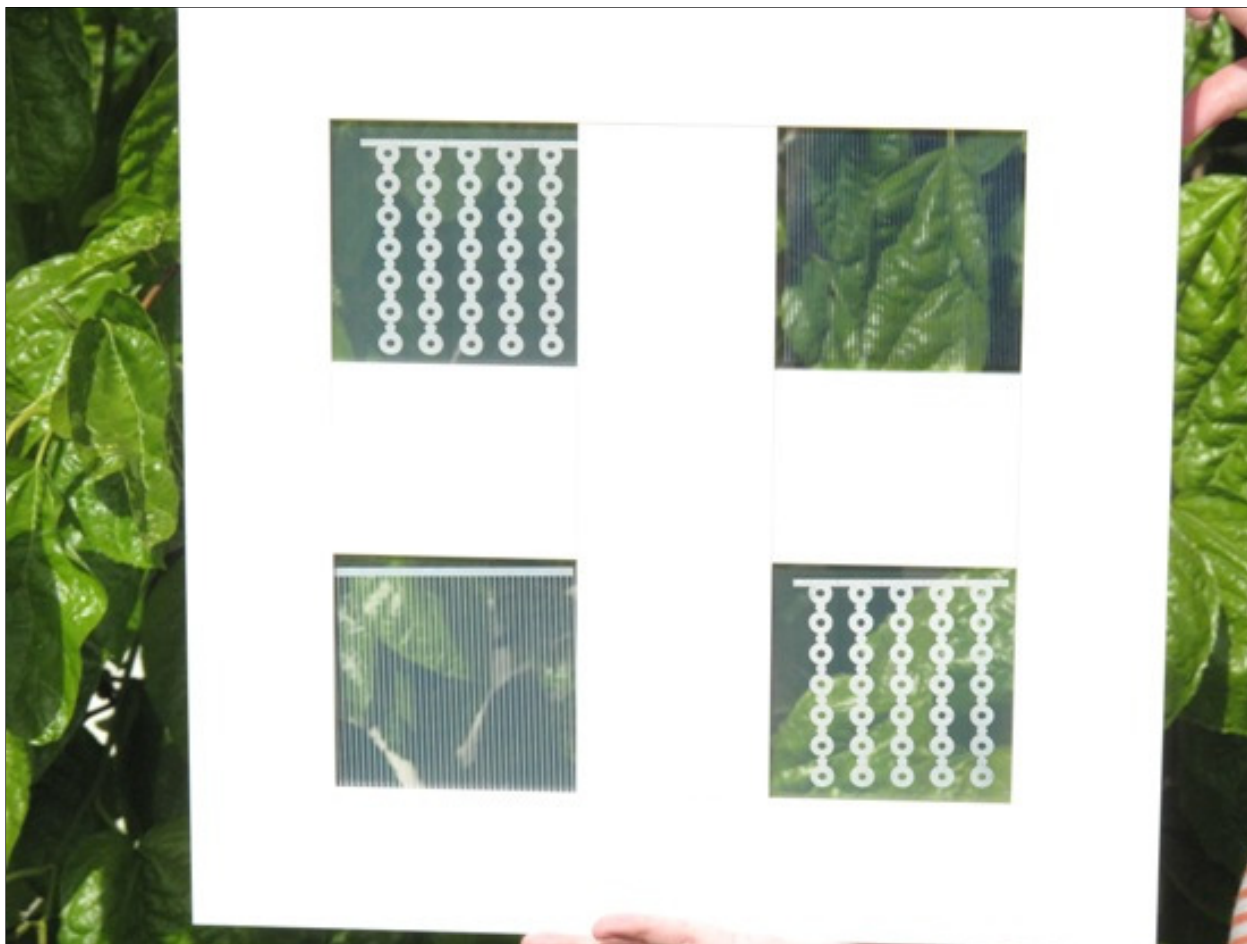


Figura 1.1 – Protótipo desenvolvido no decorrer deste trabalho de uma janela com células semi-transparentes.

## 2 Historial

A descoberta dos efeitos básicos responsáveis pelo funcionamento das células solares iniciou-se em 1817 com a descoberta do selénio (Se) por Berzelius, que foi quem primeiro preparou também o silício elementar em 1820.

Em 1839 Edmund Becquerel, físico experimental francês, descobriu o efeito fotovoltaico num electrólito e em 1876 Adams e Day presenciaram igualmente o fenómeno no Selénio e constroem a primeira célula fotovoltaica com rendimento estimado de 1%. Mais tarde em 1887 Heinrich Hertz descobriu que a influência da radiação ultravioleta na descarga eléctrica provoca uma faísca entre dois eléctrodos de metal e, em 1904, Hallwachs descobriu que uma combinação de metais era sensível à luz.

Albert Einstein veio abrir uma época de novos desenvolvimentos na área, ao explicar o efeito fotoeléctrico em 1905 e em 1916 Millikan forneceu a prova experimental deste efeito. O cientista polaco Czochralski desenvolveu em 1918 um processo de crescimento de cristais de Silício (Si) a partir de um único cristal.

Na década de 1940/50 Czochralski desenvolveu um método para obtenção de Si de elevado grau de pureza, sob a forma de lingote monocristalino, para fins industriais. Um ano mais tarde apareceu a primeira junção PN que permitiu a produção de células a partir de um único cristal de Germânio (Ge). A primeira célula solar de silício monocristalino surge em 1954 e dois anos mais tarde surgem as primeiras aplicações terrestres da conversão fotovoltaica [1].

A primeira junção PN representou um marco na indústria electrónica e teve uma contribuição relevante no programa espacial dos EUA e antiga URSS, onde foram utilizadas, para fornecimento de energia dos primeiros satélites lançados no espaço. O elevado custo das células solares limitou a sua aplicação terrestre em larga escala.

Se o custo das células solares não fosse extremamente elevado seria bastante provável que as aplicações terrestres da solar fotovoltaica tivessem ganho um impulso ainda nessa época.

Foi na década de 70, com a escassez anunciada do ouro negro, que se passaria a acreditar que a energia solar poderia ser uma alternativa viável se produzida em larga escala. A crise do petróleo, entretanto, teve duração muito curta, o que impediu um maior desenvolvimento da indústria fotovoltaica.

Com a necessidade de reduzir os custos de produção da energia, surgiram em 1976 as primeiras células de Si amorfo hidrogenado (a-Si:H), tendo associada uma tecnologia de baixo custo. Tal permitiu obter uma redução bastante significativa no custo de energia produzida de 80\$/Wp (dólares por Watt pico) para cerca de 12 \$/Wp em menos de uma década, permitindo assim introduzir a energia fotovoltaica de forma competitiva em inúmeras aplicações terrestres.

Nas décadas de oitenta e noventa o investimento em programas de financiamento e de demonstração continuou, motivado pela procura de alternativas aos combustíveis fósseis, para produção de electricidade. Exemplos destas iniciativas são a instalação da primeira central solar de grande envergadura (1MWp) na Califórnia em 1982, e o lançamento dos programas de “telhados solares” na Alemanha (1990) e no Japão (1993), pelos quais os governos apoiaram fortemente a microgeração de electricidade por particulares.

De facto, foram os governos da Alemanha e do Japão quem primeiro percebeu que a criação de um verdadeiro “Mercado fotovoltaico” não poderia basear-se apenas no desenvolvimento tecnológico, mas também ser incentivado no sentido de criar massa crítica no Mercado. Um estudo financiado pela Comissão Europeia, o MUSIC FM, mostrou recentemente que, utilizando tecnologia actual melhorada apenas por investigação focada em resultados previsíveis, uma fábrica de painéis solares com um nível de produção da ordem dos 500 MW anuais levaria a uma redução dos custos dos painéis solares para valores competitivos com a electricidade convencional (1euro/Wp). Estes resultados vêm confirmar que esta tecnologia não está longe de se tornar competitiva e que as economias de escala são determinantes.

## **2.1 A energia solar fotovoltaica no sistema energético mundial e português**

O mercado fotovoltaico é um dos mais dinâmicos no panorama energético.

A energia fotovoltaica não poderá ser nunca uma solução única, mas será uma fonte energética que vem contribuir para o conjunto de soluções que devem assegurar o abastecimento de energia ao planeta. A tabela 2.1 mostra a evolução que é esperada pela IEA para as energias renováveis [15] [16] [17].

Tabela 2.1 – Previsões para países da IEA (Cenário da Política Internacional Avançada) [16] [48].

<b>Unid: TWh</b>	<b>2001</b>	<b>2010</b>	<b>2020</b>	<b>2030</b>	<b>2040</b>
<b>Consumo Total IEA</b>	<b>15578</b>	<b>19973</b>	<b>25818</b>	<b>30855</b>	<b>36346</b>
<b>Biomassa</b>	180	390	1010	2180	4290
<b>Grande Hídrica</b>	2590	3095	3590	3965	4165
<b>Pequena Hídrica</b>	110	220	570	1230	2200
<b>Eólica</b>	54,5	512	3093	6307	8000
<b>Fotovoltaica</b>	2,2	20	276	2570	9113
<b>Solar Termoelétrica</b>	1	5	40	195	790
<b>Geotérmica</b>	50	134	318	625	1020
<b>Marinha (Ondas)</b>	0,5	1	4	37	230
<b>Total FER</b>	2988,2	4377	8901	17109	29808
<b>Contributo FER</b>	19,2 %	21,9 %	34,5 %	55,4 %	82,0 %

Segundo as previsões para os países da IEA (agência internacional de energia) em 2020 cerca de 1% da energia consumida mundialmente será de origem fotovoltaica, elevando-se essa fracção para cerca de 26% em 2040. Tal deve-se a um decréscimo dos custos dos sistemas o qual é proporcional ao crescimento dos volumes de produção dos painéis e consequentes economias de escala.

O gráfico da figura 2.1 mostra a evolução prevista para as diferentes energias renováveis.



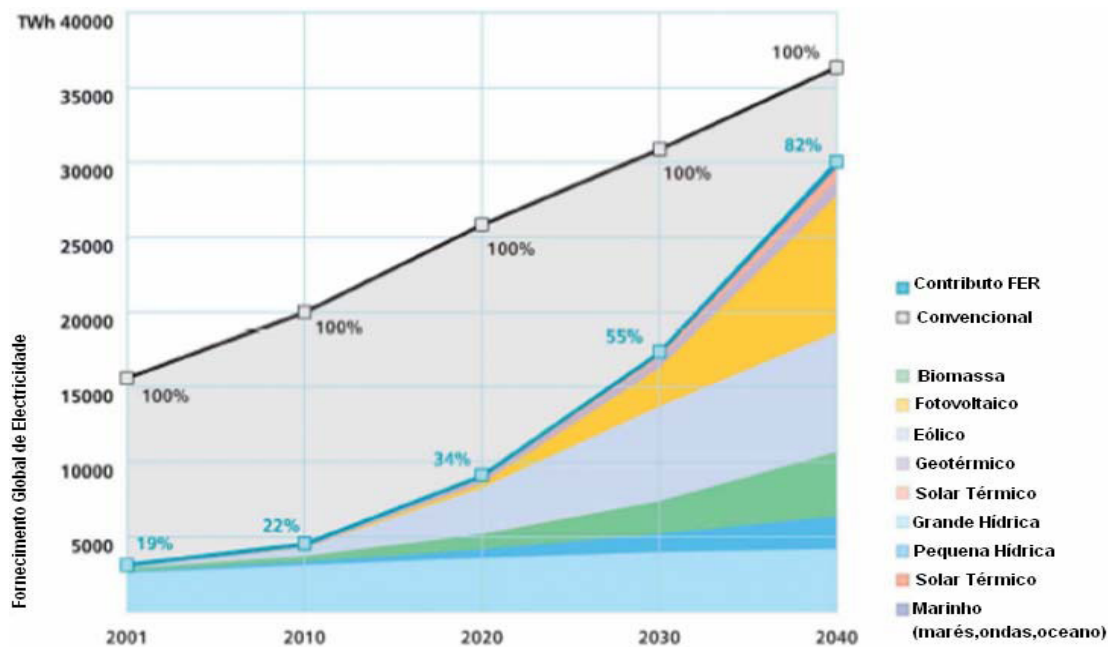


Figura 2.1 - Previsões de Produção Energética e contributo de Fontes Renováveis nos países da IEA (Agência Internacional de Energia) [18] [48].

O estudo foi feito com base num cenário no qual as políticas internacionais manterão o seu apoio à produção de energia renovável, cenário este que parece actualmente ser o mais provável e contabiliza apenas os países pertencentes à IEA (28 dos 30 membros pertencentes à OCDE). Segundo estas previsões, apenas em 2020 o PV terá uma expressão significativa atingindo em 2040 cerca de 30% do total de produção energética mundial e representa a maior fonte de energia renovável. Podemos também ver que se estima que a produção de energia fotovoltaica seja multiplicada por dez a cada década até 2030, com o maior salto a ser dado na década de 2020. Nessa altura, prevê-se que as diversas fontes de energia renovável contribuam para mais de 80% da produção energética mundial [17] [18] [48].

Dentro do mercado mundial fotovoltaico e de acordo com o relatório Marktbuzz2009, a produção de células solares em 2007 atingia os 3,44GW passando em 2008 para 6,85GW [54].

Pelo gráfico da figura 2.2, verifica-se que a Europa representou 82% da procura mundial em 2008, tendo a Espanha apresentado um crescimento de 285% colocado assim a Alemanha em segundo lugar no ranking do mercado mundial. Os E.U ficaram em terceiro lugar com 0.36GW seguido de perto pelo Japão e Itália, com 0.23GW e 0.24GW, respectivamente [54].

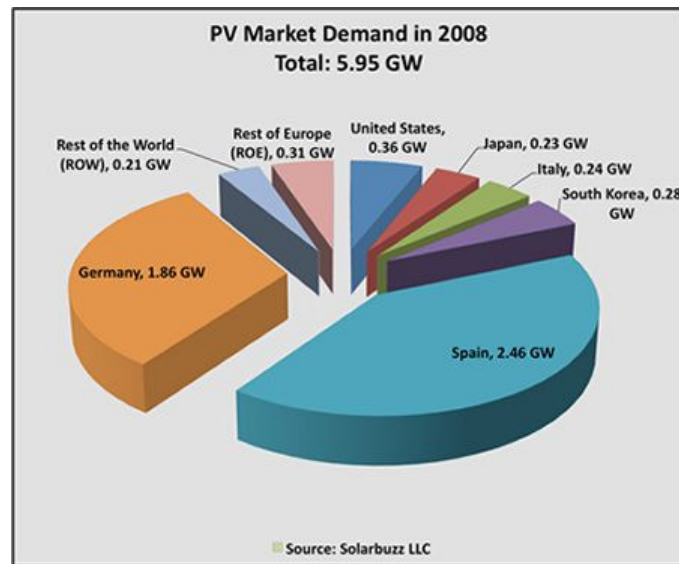


Figura 2.2 - Volume de mercado mundial fotovoltaico [54].

Em Portugal, o mercado fotovoltaico não tem sofrido avanços significativos. Em 2003 existia em Portugal uma capacidade instalada de cerca de 2 MW, sendo os maiores sistemas instalados (sistemas isolados) em Ourique (sistema híbrido eólico + fotovoltaico com potência nominal de 42 kWp); Castro d'Aire (19,3 kWp) e Berlengas (13 kWp) e no final de 2004 a potência total instalada era de 2,6 MW [3].

Com o sistema de incentivos à produção de energia existente por parte da União Europeia, começa-se a verificar o aumento da produção de energia fotovoltaica e a construção de centrais fotovoltaicas em Portugal [52].

Em Março de 2007 foi inaugurada em Brinches, concelho de Serpa, uma central fotovoltaica de 11 MW (figura 2.3), com 52.000 módulos dispostos ao longo de uma área de 60ha (600.000 m<sup>2</sup>), dos quais os painéis ocupam cerca de metade. Com esta central, a potência fotovoltaica actualmente instalada em Portugal situa-se em cerca de 13,5 MW [3].



Figura 2.3 - Fotografia da central fotovoltaica de Serpa.

No final de 2007 início de 2008 iniciou operação a central da Amareleja, concelho de Moura. Esta central terá instalado 62 MW, num total de 350 mil módulos, ocupando uma área de 114 ha.

Para além das instalações já aprovadas, destacam-se a de Ourique (2 MW), Albufeira (10 MW), Lisboa (6 MW) e Freixo de Espada à Cinta (2 MW) [4].

Segundo os dados da Direcção Geral de Geologia e Energia, permitem aferir que foram já aprovados pedidos de informação prévia que totalizam cerca de 128 MW, o que deixa uma capacidade não comprometida de 22 MW face à meta de 150 MW, instituída na Resolução de Conselho de Ministros n.º 63 de 2003 para o horizonte temporal até 2010 [3].

### 3 Aplicações

O silício é, desde há muito, o material semicondutor mais utilizado, tendo as mais diversas aplicações [5]. Este facto não pode ser dissociado da sua presença na crosta terrestre, sendo o segundo elemento mais abundante logo a seguir ao oxigénio como ilustra a figura 3.1 [6].

#### Crosta Terrestre

Elemento	Abundância
Oxigénio	49,5%
Silício	25,6%
Alumínio	7,4%
Ferro	4,8%
Cálcio	3,4%
Sódio	2,6%
Potássio	2,4%
Magnésio	1,9%
Hidrogénio	0,9%
Outros	0,9%
Titânio	0,3%

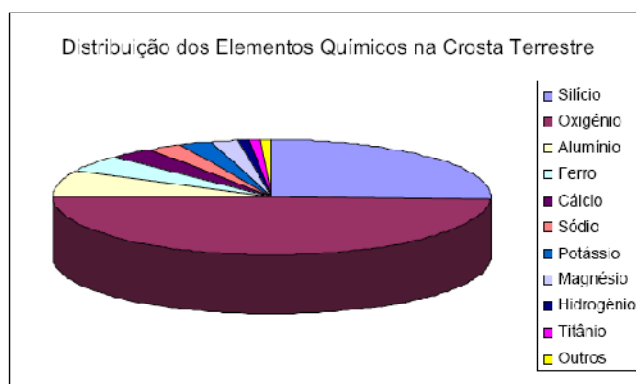


Figura 3.1 - Distribuição dos elementos na crosta terrestre [6].

Actualmente são bastantes variadas as aplicações terrestres dos sistemas fotovoltaicos. As figuras seguintes exemplificam algumas das diversas aplicações.



Figura 3.2 - Esquerda) Candeeiros fotovoltaicos para iluminação pública; direita) Central fotovoltaica ligada à rede eléctrica, instalada na cobertura de um edifício [5].



Figura 3.3 - Esquerda) Instalação da cobertura de um edifício com células de silício amorfo; direita) - Cobertura de uma vivenda com células fotovoltaicas e abastecimento de um veículo eléctrico [5].



Figura 3.4 – Esquerda: aplicações de painéis solares em paredes de habitações [50]; direita: módulo fotovoltaico flexível da Fuji Electric Systems [51].



Figura 3.5 – Adaptação de painéis solares em telhados e fachadas conseguindo um efeito semi-transparente [50].



## 4 Introdução Teórica

O silício é um elemento de ligação covalente, com estrutura de coordenação tetraédrica, onde cada átomo se encontra ligado a quatro átomos vizinhos. Caso a estrutura ordenada se repita de forma periódica, origina uma rede cristalina, onde a ordem se mantém a longa distância – silício cristalino. Por outro lado, caso os ângulos e comprimento das ligações covalentes se encontrem distorcidos, ou existam falhas na coordenação tetraédrica (ligações incompletas ou pendentes), a periodicidade deixa de existir, mantendo-se apenas uma ordem relativa a curta distância – silício amorfo [7].

### 4.1 Silício amorfo

O silício amorfo puro é um material que em princípio apresenta propriedades optoelectrónicas inadequadas à sua aplicação em dispositivos, devido ao elevado número de defeitos (ligações flutuantes) e tensões internas provocadas pela distorção da rede cristalina [8] [9].

A existência de defeitos neste material faz com que existam estados localizados entre as bandas de valência e condução. A grande variação que existe na mobilidade dos transportadores deslocalizados (associados a estados existentes na banda de condução - B.C ou na banda de valência - B.V) e localizados (associados a estados situados no hiato energético), faz com que o hiato energético, nos semicondutores amorfos, seja substituído por um hiato de mobilidades e intervenham simultaneamente transportadores deslocalizados e transportadores localizados, caracterizados por possuírem baixas mobilidades e baixas condutividades [8].

Uma das vantagens do silício amorfo relativamente ao cristalino é a facilidade com que os átomos de diferentes tamanhos e números de coordenação se incorporam na rede. Numa rede cristalina, a incorporação de átomos diferentes é dificultada, devido à forma rígida como os átomos estão organizados.

Para conferir melhores propriedades optoelectrónicas ao silício amorfo é-lhe adicionado hidrogénio para compensar as ligações flutuantes [9].

## 4.2 Silício amorfo hidrogenado

O silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), produzido por descarga luminescente (a partir do gás silano), foi inicialmente estudado por Chittick, Alexander e Sterling em 1969 [10]. Eles observaram uma forte dependência da resistividade com a temperatura do substrato durante a deposição e um efeito fotocondutor muito maior do que aquele obtido em filmes depositados por outros métodos (evaporação, sputtering, etc.).

A adição de hidrogénio, para além de compensar as ligações flutuantes, permite também aliviar as tensões internas criando espaço para que os átomos de silício se possam organizar melhor, originando uma diminuição de defeitos e consequentemente uma melhoria das propriedades optoelectrónicas do material [9].

Na figura 4.1 apresenta-se um esquema da distribuição de estados localizados e deslocalizados e da respectiva compensação das ligações flutuantes por átomos de hidrogénio.

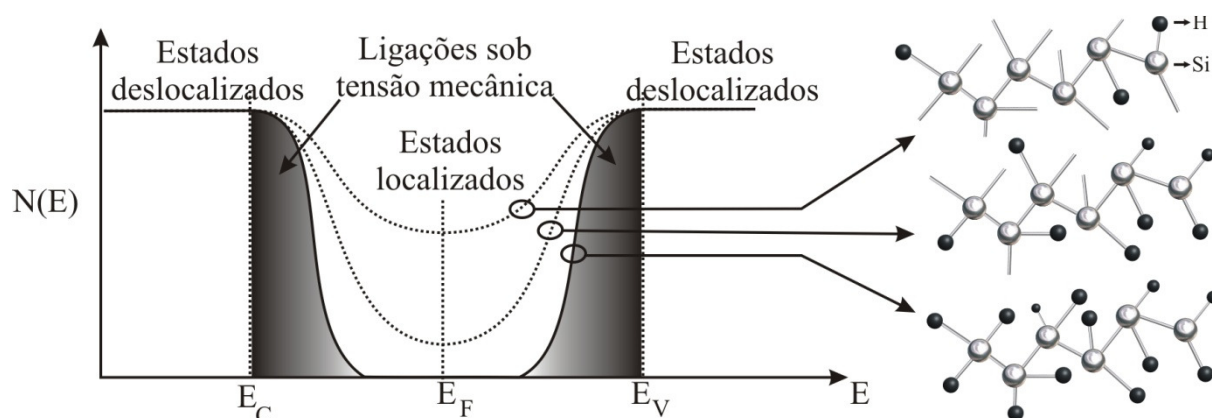


Figura 4.1 - Distribuição de estados nos semicondutores amorfos com diferentes níveis de compensação das ligações flutuantes por átomos de hidrogénio [11].

O silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) e as suas ligas têm sido largamente estudados nos últimos anos em diversos laboratórios de todo o mundo pelas suas propriedades únicas. Além da possibilidade de dopagem, o a-Si:H apresenta alguns fenómenos comuns aos semicondutores cristalinos, como por exemplo, espectro de absorção relativamente abrupto, transporte eléctrico activado termicamente, fotoluminescência, fotocondutividade, entre outros [9].

Estas características tornaram o a-Si:H um dos materiais mais promissores para a produção de dispositivos de filmes finos como fotodetectores, detectores de radiação, transístores de efeito de campo e na geração de energia eléctrica pelo aproveitamento da radiação solar (células fotovoltaicas de baixo custo) [12].

Apesar da baixa eficiência de conversão quando comparada com as células de silício mono e policristalino e das células serem afectadas por um processo de degradação logo nos primeiros meses de operação, as células solares de a-Si:H apresentam vantagens que compensam as desvantagens citadas. Entre elas, destaca-se o processo de fabrico relativamente simples e pouco dispendioso devido ao baixo consumo de energia na produção, a possibilidade de fabrico de células em grandes áreas e em diversos tipos de substratos como vidros, polímeros, entre outros [9] [11] [12].

#### **4.3 Princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica**

Uma célula solar é um dispositivo electrónico que tira partido do efeito fotovoltaico, processo através do qual a radiação electromagnética é convertida em energia eléctrica.

Nos semicondutores, um electrão localizado na BV pode ser excitado para a BC quando absorve a energia de um fotão, ou seja, quando está a ser irradiado. Contudo, quando não existem forças exteriores, o electrão volta ao estado fundamental de energia, emitindo um fotão de menor energia – princípio de conservação de energia. No entanto sob a acção de um campo eléctrico, as cargas geradas são separadas devido à diferença de potencial originando o aparecimento de uma corrente eléctrica [11].

Numa célula de silício cristalino aplica-se o princípio de funcionamento de uma junção semicondutora PN.

Na junção PN forma-se uma barreira de potencial quando o material do tipo - p entra em contacto com o material tipo - n, como se ilustra na figura 4.2. Na região da junção os electrões livres do lado n passam para o lado p onde encontram os buracos que os capturam; isto faz com que haja uma acumulação de electrões no lado p, tornando-o electricamente negativo e uma redução de electrões do lado n, que o torna electricamente positivo. Estas cargas aprisionadas dão origem a um campo eléctrico permanente que dificulta a passagem de mais electrões do lado n para o lado p. Este processo alcança um equilíbrio quando o campo eléctrico forma uma barreira capaz de segurar os electrões livres remanescentes no lado n [13].



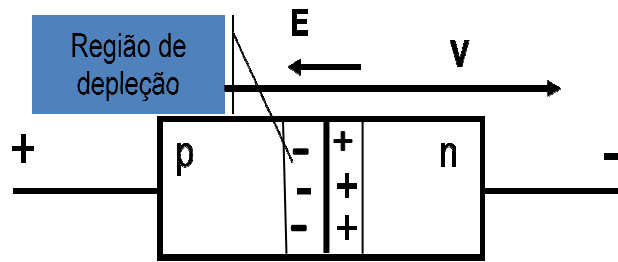


Figura 4.2 - Formação da junção PN [14].

Se uma junção PN for exposta a fótons com energia maior que o *hiato*, ocorrerá a geração de pares electrão - buraco; se isto acontecer na região onde o campo eléctrico é diferente de zero, as cargas serão aceleradas, gerando assim, uma corrente através da junção; este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial ao qual chamamos de *Efeito Fotovoltaico*. Se as duas extremidades diferentes do silício forem ligadas por um fio, haverá uma circulação de electrões. Esta é a base do funcionamento das células fotovoltaicas.

Ao ser aplicada uma tensão com polarização inversa, a largura da região de depleção aumenta. A barreira de potencial aumenta dificultando a passagem de portadores maioritários de um lado para o outro da junção. Tal efeito pode ser verificado na figura 4.3.

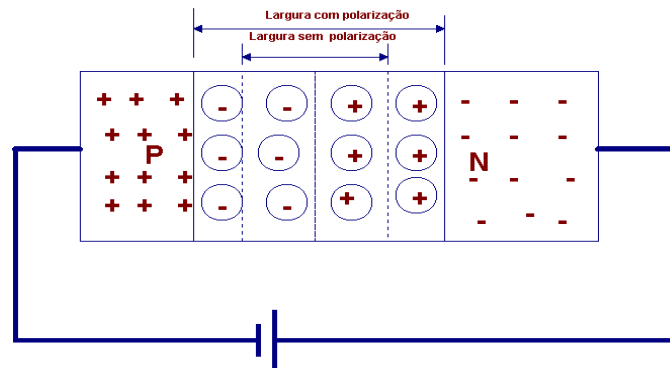


Figura 4.3 - Junção PN polarizada inversamente [14].

Quando é aplicada uma tensão com a polaridade directa, a largura da região de depleção (barreira de potencial) diminui, como se pode ver na figura 4.4, facilitando o deslocamento dos portadores maioritários de um lado da junção para o outro.

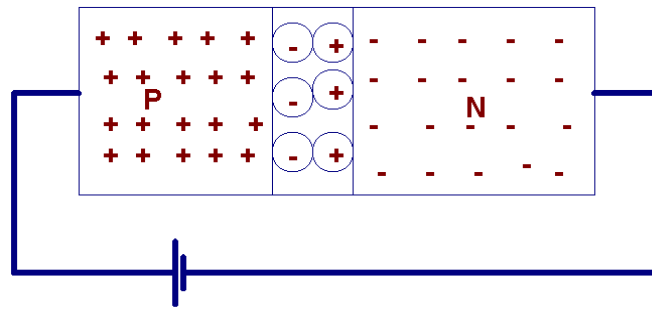


Figura 4.4 - Junção PN polarizada directamente [14].

Nas células de silício amorfo hidrogenado, devido ao facto do material possuir defeitos, qualquer impureza que se difunda no material vai ser sempre incorporada gerando uma corrente de recombinação bastante elevada. As impurezas de um lado e de outra da junção seriam sempre compensadas. Para tal não acontecer, é necessário introduzir uma camada intrínseca (i) entre as camadas tipo p e tipo n. A camada intrínseca tem um baixo nível de estados localizados, impedindo a recombinação entre as camadas dopadas. A espessura da camada i deve estar toda deplectida, ou seja, dentro da região de depleção, de modo a formar um campo eléctrico interno que vai separar e colectar os pares electrão - buraco através das camadas p e n [11].

Na figura 4.5 apresenta-se um esquema ilustrativo de uma junção PIN assim como do campo eléctrico gerado.

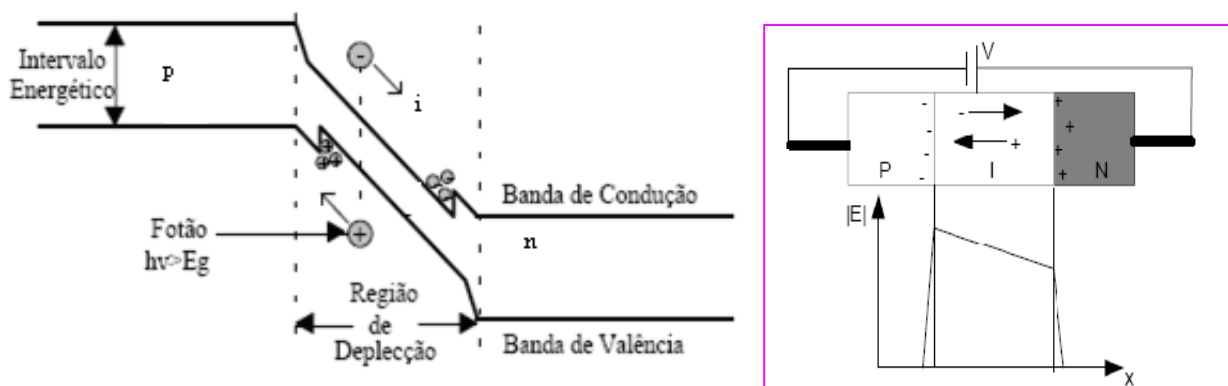


Figura 4.5 - Esquema ilustrativo duma junção PIN [Adaptado de referência 20] [59].

Quando a junção é directamente polarizada, são injectados buracos e electrões na camada intrínseca “i” e as cargas não se anulam imediatamente, dependendo do livre percurso médio que é função do número de defeitos da camada intrínseca.

A eficiência da célula depende do coeficiente de absorção do material, da eficiência quântica, da espessura e do hiato óptico do semiconductor. A figura 4.6 mostra o espectro solar e o aproveitamento desse espectro por diferentes materiais incluindo o silício monocristalino e o silício amorfo.

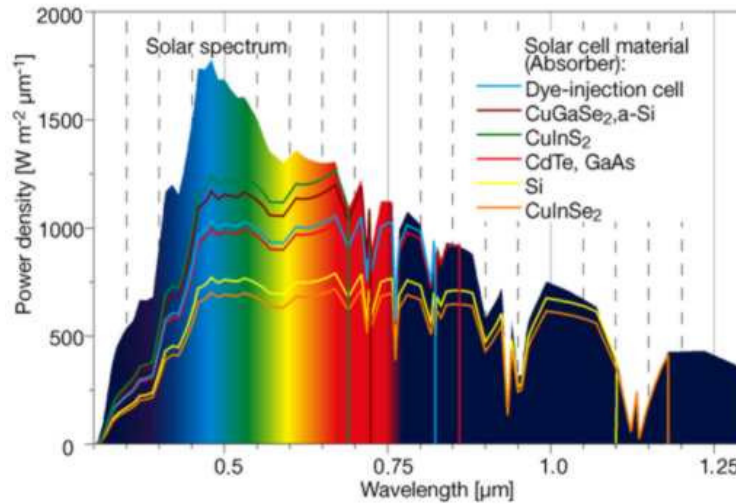


Figura 4.6 - Aproveitamento do espectro solar por diferentes materiais constituintes de células solares (source: Hahn-Meitner-Institut Berlin) [19].

Quando uma célula solar é iluminada, dependendo da intensidade da radiação solar, esta é irradiada por um fluxo de fotões, que transportam energia definida por:

$$E = hc/\lambda$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz e  $\lambda$  o comprimento de onda.

A produção de corrente numa junção iluminada envolve principalmente dois processos. O primeiro é a absorção dos fotões pelo material. Os fotões que incidem no semiconductor, e que têm energia igual ou superior ao hiato energético, excitam os electrões da banda de valência para a banda de condução levando à geração de pares electrão – buracos, como ilustra a figura 4.7.

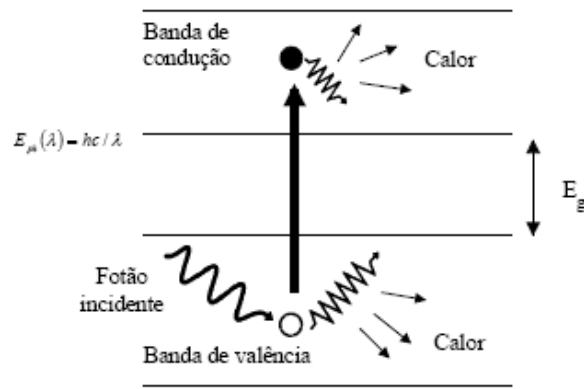


Figura 4.7 - Geração de pares electrão - buracos pelos fotões [20].

A geração de pares electrão - buracos é realizada em ambos os lados da junção quando esta é iluminada e são geradas cargas minoritárias em ambos os lados da junção. O segundo processo envolve a difusão destas cargas até à junção onde são separadas pelo campo eléctrico criado pela mesma, produzindo uma corrente eléctrica externa.

A corrente eléctrica produzida por uma célula solar é dada pela diferença entre a fotocorrente gerada ( $I_L$ ) e a corrente do díodo no escuro ( $I_D$ ). A figura 4.8 ilustra a curva característica de uma célula solar no escuro e sob iluminação [11] [13] [20].

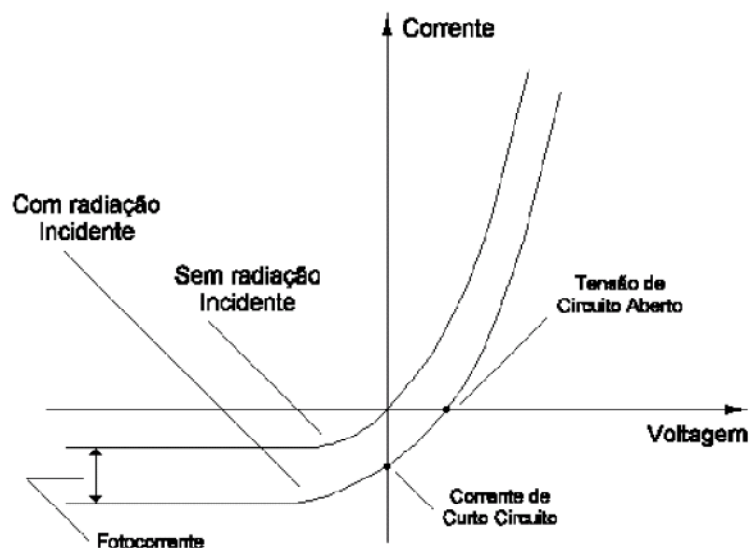


Figura 4.8 - Curva característica de uma célula solar no escuro e sob iluminação [21].

Simplificando, a corrente do dispositivo pode ser expressa a partir da equação:

$$I = -I_L + I_D \quad [4.1]$$

Onde  $I$  é a corrente eléctrica do dispositivo,  $I_L$  é a corrente fotogerada e  $I_D$  é a corrente do díodo no escuro.

Por sua vez, a corrente do díodo ideal no escuro,  $I_D$ , é dada por:

$$I_D = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{AKT}\right) - 1 \right] \quad [4.2]$$

onde  $I_0$  é a corrente de saturação do díodo,  $q$  é a carga do electrão,  $V$  é a tensão,  $K$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura em Kelvin e  $A$  o factor de qualidade do díodo (idealmente é 1).

Substituindo a equação 4.2 na equação 4.1, obtém-se a expressão da corrente da célula ideal:

$$I = -I_L + I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{AKT}\right) - 1 \right] \quad [4.3]$$

Na célula real, porque há imperfeições na região da junção e porque os contactos metálicos introduzem perdas de corrente, a expressão da corrente deve reflectir esses efeitos.

A resistência série, associada às perdas óhmicas dos contactos e/ou interface contacto-semicondutor e a resistência paralelo, associadas às correntes de fuga na região da junção.

$$I = -I_L + I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV + IR_s}{AKT}\right) - 1 \right] + \frac{V}{R_{ph}} \quad [4.4]$$

Uma célula solar é um dispositivo electrónico que fornece uma corrente e tensão quando iluminada por uma radiação electromagnética. Desta forma, da sua curva característica I-V (corrente-tensão) obtém-se os principais parâmetros que permitem determinar o funcionamento da célula solar.

Na figura 4.9 está representada uma característica J-V (densidade de corrente-tensão) de uma célula solar.

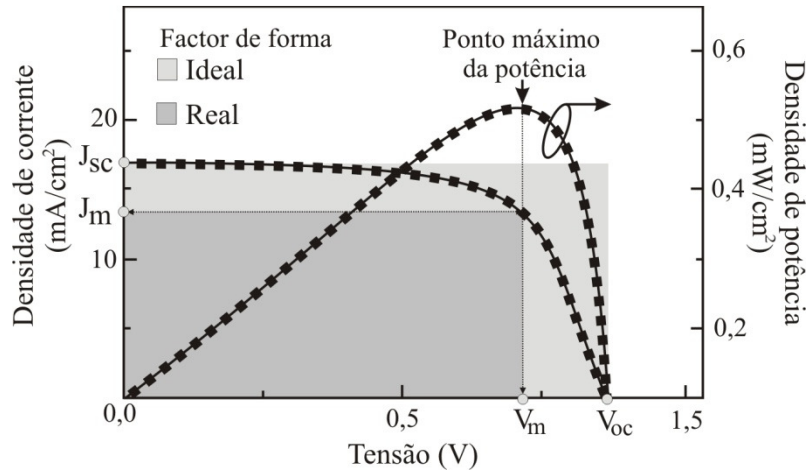


Figura 4.9 - Curva característica J-V de uma célula solar [11].

Os parâmetros característicos da célula utilizados para especificar a potência, sob determinadas condições de radiação solar, temperatura ambiente e massa de ar são: potência máxima ( $P_m$ ), tensão e corrente de potência máxima ( $V_m$ ,  $I_m$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ). O ponto de potência máxima ( $P_m$ ) é o ponto da curva  $J \times V$  para o qual a máxima potência é extraída. Este ponto corresponde ao produto da tensão de potência máxima ( $V_m$ ) pela densidade de corrente ( $J_m$ ) de potência máxima, dado por:

$$P_m = J_m \times V_m$$

Para a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) a corrente é zero e para a densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) a tensão é zero. Nestas condições não há geração de energia.

O factor de forma é uma grandeza que expressa o quanto a curva característica  $J \times V$  se aproxima de um rectângulo. Quanto melhor a qualidade das células, mais próxima da forma rectangular será a curva. A definição do factor de forma apresenta-se pela seguinte equação:

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad [4.5]$$

Importante também é a eficiência da célula. Para cada ponto na curva  $J \times V$ , o produto densidade de corrente - tensão representa a potência máxima gerada para aquela condição de

operação. A eficiência de conversão indica quanto da energia solar incidente na célula é transformada em energia eléctrica:

$$\eta = \frac{J_m \cdot V_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \quad [4.6]$$

onde  $P_{in}$  representa a potência luminosa incidente no dispositivo.

A condição padrão para determinação da potência gerada é definida para a célula exposta a uma potência de radiação solar incidente de  $1000 \text{ W/m}^2$  (radiação recebida na superfície da Terra em dia claro, ao meio dia, AM 1.5) e temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ . Podem-se comparar estas condições a um dia ensolarado, ao meio dia, sem nuvens e temperaturas amenas [22].

Alguns parâmetros eléctricos são fortemente influenciados pela temperatura como é o caso da tensão. O aumento da intensidade da luz incidente na célula aumenta a temperatura das células, e consequentemente, reduz a sua eficiência. A tensão diminui significativamente com o aumento da temperatura, enquanto a corrente tem um aumento pouco significativo. O gráfico da figura 4.10 mostra o comportamento de uma célula solar quando exposta a diferentes temperaturas.

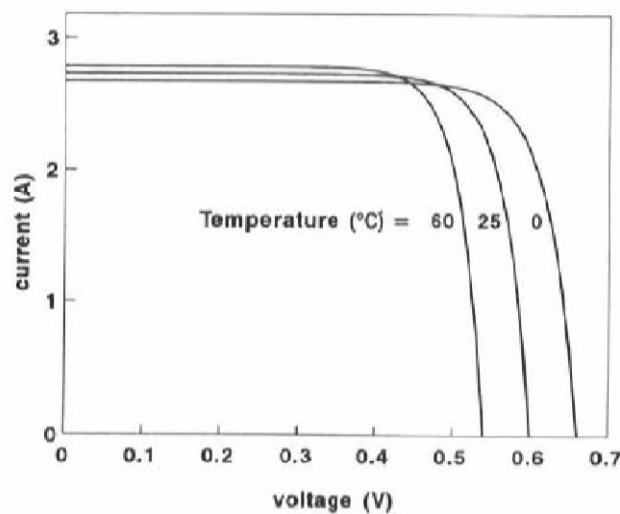


Figura 4.10 - Influência da temperatura nos parâmetros eléctricos: Tensão e Corrente [20].

Na optimização das células solares é importante conhecer a resposta espectral e a eficiência quântica. A resposta espectral (RE) representa a variação da fotocorrente em função do comprimento de onda. Da eficiência quântica (QE) determinam-se as perdas da geração de electrões por parte dos fótons incidentes.

A eficiência quântica é definida como a relação entre o número de electrões criados ( $n_e$ ) e o número de fótons incidentes nas células. A resposta espectral (A/W) mede a variação da corrente da célula (normalmente a corrente de curto-circuito,  $I_{sc}$ ) em função do comprimento de onda e potência (relacionada com o número de fótons) da luz incidente. Portanto as duas quantidades estão relacionadas através da expressão [11].

$$QE = \frac{RE}{q \cdot \lambda} \quad [4.7]$$

onde  $q$  é a carga do electrão e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

#### 4.4 Células solares de silício amorfo micro/nanocristalino

Desde que Carlson e Wronsky desenvolveram a primeira célula solar de silício amorfo em 1976 [24], um notável progresso tem sido alcançado, tanto no estudo do material como na tecnologia de fabrico destes dispositivos.

A utilização do silício amorfo em células solares tem mostrado grandes vantagens tanto nas propriedades eléctricas como no processo de fabrico.

Como dispositivos fotovoltaicos, as junções de a-Si:H oferecem diversas vantagens tais como: elevado coeficiente de absorção óptico ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) com hiatos ópticos ajustáveis (1.1 eV a 2.5 eV) utilizando diferentes camadas; relativa facilidade de fabrico em grandes áreas com diversas técnicas de deposição a baixas temperaturas ( $< 300^\circ\text{C}$ ); produção de dispositivos de multijunção com os quais é possível optimizar a absorção do espectro solar; produção em diversos tipos de substratos como o vidro, aço inox, polímeros e cerâmicos [25] [26].

Uma das maiores dificuldades na implantação comercial das células de a-Si é o baixo rendimento, que se deve entre outros factores, à degradação da eficiência sofrida pelas células pelo efeito de Staebler-Wronski. Este efeito deve-se à quebra das ligações fracas de Si – H, que com a incidência prolongada da luz, quebram e dão origem a defeitos que servem como



armadilhas aos portadores foto-gerados sendo responsáveis pela diminuição da corrente e consequentemente do rendimento.

Diversos estudos sobre a eliminação ou atenuação desta degradação têm sido efectuados e estão focalizados principalmente em materiais de fase mista, uma mistura de pequenos cristais de silício cristalino incorporados numa matriz amorfa. Este material bifásico é denominado de silício micro ou nanocristalino consoante o tamanho dos cristalitos, sejam micro ou nano cristais, respectivamente. Tal é conseguido com elevadas diluições em hidrogénio do gás utilizado no processo [27] [28]. A figura 4.11 mostra um diagrama onde se pode verificar a morfologia dos cristais para diferentes fluxos de hidrogénio.

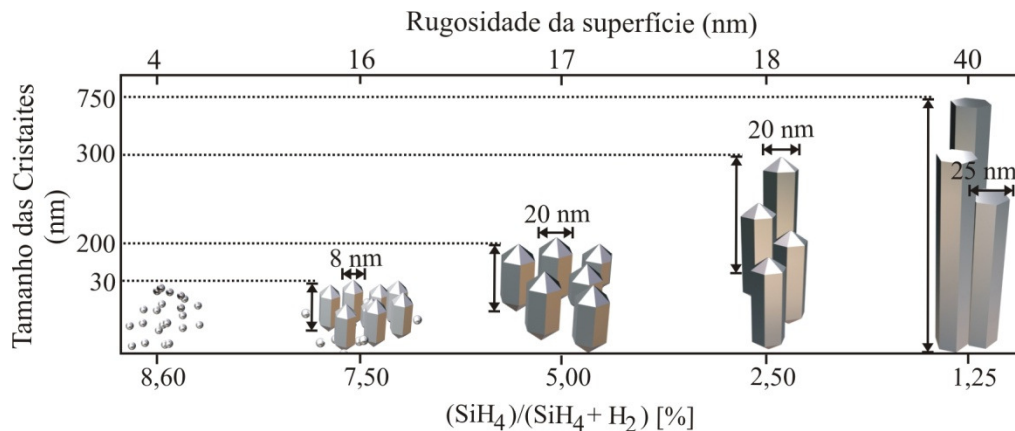


Figura 4.11 - Diagrama da influência da diluição de hidrogénio na morfologia e tamanho de grão das películas [11].

Esta elevada diluição limita a taxa de deposição para a frequência normalmente utilizada, 13.56MHz. Tal facto pode ser minimizado usando uma frequência mais elevada [11] [27]. Ao longo deste trabalho, nas deposições das películas de silício intrínseco realizadas foi utilizado um gerador de rádio frequência de 27,12 MHz.

O silício micro/nanocristalino é um material bastante promissor para as aplicações no domínio dos dispositivos optoelectrónicos como células solares mais eficientes e dispositivos electroluminescentes.

#### 4.4.1 Principais características

As propriedades físicas do silício micro/nanocristalino ( $\mu\text{c}/\text{nc-Si}$ ) assemelham-se às do silício cristalino ou multicristalino, superando as propriedades do a-Si, nomeadamente: uma

maior estabilidade da célula sob iluminação solar intensa; uma eficiente absorção de luz visível; a um maior coeficiente de absorção das películas na região do infravermelho próximo [11] [27] [28].

Na tabela 4.1 comparam-se as principais propriedades electro-ópticas do silício amorfo hidrogenado com as do silício microcristalino.

Tabela 4.1 - Características electro-ópticas do silício amorfo (a-Si:H) e do silício microcristalino ( $\mu\text{c-Si}$ ).

Características	Material	
	a-Si:H	$\mu\text{c-Si}$
$E_{\text{op}}$ (eV)	1,7-1,8	1,4-2,4
$t_d$	não directa	indirecta
$E_a$ (eV)	0,8-0,9	0,13-0,38
$C_H$ (%)	9-17	9-15
$N_{\text{DOS}}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$6 \times 10^{15}$ - $10^{16}$	$2 \times 10^{15}$ - $2 \times 10^{16}$
$\sigma_d$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$1 \times 10^{11}$ - $2,7 \times 10^9$	$8 \times 10^{-8}$ - $4 \times 10^{-6}$
$p < \varepsilon_2 >$ (eV)	3,4-3,5	4,2

Estudos recentes provaram que o nc-Si possui propriedades electro-ópticas muito boas, potenciando este como alternativa ao a-Si:H [29]. Exemplos dessas propriedades estão indicados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Propriedades optoelectrónicas do silício nanocristalino (nc-Si) e silício amorfo (a-Si) [Adaptado da referência 29].

Densidade de Potência ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )	Pressão da câmara (Torr)	Temperatura do substrato ( $^{\circ}\text{C}$ )	$E_g$ (eV)	$C_H$ (at%)	$\sigma_D$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_{ph}$ ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
15	1,8	200	1,92	6,72	$8,66 \times 10^{-13}$	$3,58 \times 10^{-6}$
		220	1,89	7,23	$3,58 \times 10^{-12}$	$7,36 \times 10^{-6}$
30	0,5	250	1,80	9,54	$9,21 \times 10^{-12}$	$1,56 \times 10^{-5}$
		250	1,72	12,34	$6,72 \times 10^{-11}$	$1,23 \times 10^{-5}$

No nc-Si verificou-se que quando a película é constituída por pequenos cristallitos numa matriz amorfa, o material torna-se mais absorvente degradando pouco devido à natureza cristalina [30] [31].

#### **4.4.2 Processos de fabrico**

Existe uma grande diversidade de técnicas que podem ser utilizadas na produção de a-Si:H e  $\mu\text{c-Si/nc-Si}$ , sendo que todas elas envolvem processos físicos e/ou químicos.

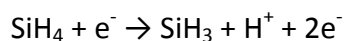
Técnicas como sputtering ou pulverização catódica e evaporação (térmica ou resistiva) são processos físicos e o material a depositar está em estado sólido. A deposição química de vapores (CVD- chemical vapor deposition) pode ser assistida por vários tipos de excitação como: o laser, designado por Foto-CVD (Foto Chemical Vapor Deposition); filamento aquecido, HWCVD (Hot Wire Chemical Vapor Deposition); o plasma, designado por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition); entre outros.

No decurso deste trabalho prático a técnica utilizada foi o PECVD assistido por plasma de rádio frequência (de 13,56MHz e 27,12MHz), “RF PECVD – Rádio Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition”. Esta é a técnica mais usual no fabrico de células solares de a-Si:H por ser a menos dispendiosa e a que conduz a melhores resultados, pois o processo efectuado à temperatura de 473 K, e também pelo facto do material a depositar não se constranger a um alvo. As moléculas dos gases em fase de vapor envolvidos no processo são depositadas sobre o substrato uniformemente, assim como em toda a câmara a baixo vácuo. Os gases envolvidos no processo de RF PECVD encontram-se na tabela 4.3:

Tabela 4.3 - Tabela dos gases utilizados no processo de RF PECVD.

Características	Gases
Material base	SiH <sub>4</sub>
Dopante tipo n	PH <sub>3</sub> (tipo n)
Dopante tipo p	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
Controle das propriedades ópticas	CH <sub>4</sub>
Diluição	H <sub>2</sub> e/ou He
Aumento da taxa de deposição	He / Ar

A película depositada é formada através de colisões e dissociações que as espécies gasosas sofrem, quando excitadas pela rádio frequência. Em plasmas com espécies moleculares, o processo mais importante é a dissociação. Por exemplo o SiH<sub>4</sub> pode ser quebrado em SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH e H, e cada uma destas espécies pode ser ionizada ou excitada. Exemplos destas reacções na formação de radicais são:



#### 4.5 Estado da arte

A tecnologia fotovoltaica actualmente existente pode ser dividida em três subcategorias. As células de primeira geração, feitas a partir de silício cristalino, englobam as soluções monocristalinas e policristalinas. As de segunda geração apareceram há cerca de 30 anos, e correspondem às soluções de película fina, onde novos materiais semicondutores são explorados. Por fim, a categoria das células de terceira geração, que engloba vários novos conceitos de células solares, na sua maioria ainda apenas na fase de desenvolvimento. Soluções microcristalinas, nanocristalinas ou híbridas são alguns exemplos [48]. A tabela 4.4 mostra a evolução do rendimento conseguido em laboratório, nos diferentes tipos de células com diversos materiais.

Tabela 4.4 - Máxima eficiência fotovoltaica para os tipos de células descritas acima [Adaptado da referência 55].

Material da Célula	Eficiência Máxima Obtida		
	Laboratório	Produção	Produção em Série
Silício Monocristalino	24,7%	18%	14%
Silício Policristalino	19,8%	15%	13%
Silício Policristalino EFG	19,7%	14%	13%
Película Fina	19,2%	9,5%	7,9%
Silício Amorfo	13%	10,5%	7,5%
Silício Micromorfo	12%	10,7%	9,1%
Híbrido HCl	20,1%	17,3%	15,2%
CIS, CIGS	18,8%	14%	10%
Telurieto de Cádmio	16,4%	10%	9%
Semicondutor III-V	35,8%	27,4%	27%
Célula com Corante	12,0%	7%	5%

As células solares de filme fino (2ª geração) têm sido otimizadas para as diversas aplicações, tendo sido alteradas e criadas novas estruturas, de acordo com a finalidade pretendida e de forma a se adaptar às necessidades da actualidade. As novas tecnologias têm aliás evidenciado uma preocupação dos cientistas em criar processos de produção mais baratos [48]. A tabela 4.5 apresenta os valores da eficiência alcançados para células de filme fino de 2ª e 3ª terceira gerações.

Tabela 4.5 - As melhores eficiências de células solares de filme fino (%) [Adaptado da referência 57].

Junção	p-i-n	p-i-n/p-i-n
a-Si	9,47	
μc-Si	8,5	
a-Si/a-Si		10,1
a-Si/a-SiGe		10,6
a-Si/μc-Si (micromorfa)		10,8
a-Si/μc-Si/μc-Si		12,0

A tabela 4.6 mostra os maiores produtores de células de filme fino, assim como as respectivas eficiências na produção em larga escala [56].

Tabela 4.6 - Eficiência energética para diferentes produtores na produção em larga escala [Adaptado da referência 56].

<b>Fabricante</b>	<b>Tipo</b>	<b>Eficiência</b>
<b>Kaneka</b>	a-Si	6,0 - 6,3%
<b>United Solar</b>	a-Si	6,0 - 6,3%
<b>Mitsubishi</b>	a-Si	6,1 – 6,4%
<b>RWE Schott</b>	a-Si	4,8 – 5,3%
<b>Bangkok Solar</b>	a-Si	4,3 – 4,8%
<b>CSG Solar</b>	p-Si	7,3%
<b>Antee</b>	CdTe	5,4 – 6,9%
<b>First Solar</b>	CdTe	6,8 – 9,0%
<b>Shell Solar</b>	CIS	8,5 – 9,4%
<b>Wuerth Solar</b>	CIS	9,8 – 11,0%
<b>Sulphurcell</b>	CIS	6,0 – 6,7%

#### 4.5.1 Células solares de silício cristalino/policristalino

As células solares de silício cristalino e policristalino são as células utilizadas em módulos fotovoltaicos de alta eficiência energética pela maioria das empresas. Tipicamente o silício cristalino apresenta eficiências entre os 15% e os 18% e é utilizado em todo o tipo de aplicações terrestres de média e elevada potência. O silício multicristalino ou policristalino é uma alternativa um pouco menos dispendiosa mas também com eficiências um pouco inferiores, entre 12% e 15% [48].

Alguns exemplos das melhores células recentemente desenvolvidas e produzidas com base nestes materiais apresentam-se nas figuras seguintes.

A figura 4.12 mostra dois módulos desenvolvidos pela empresa BP Solar, o *BP Solar Saturno* e *Sum Power A-300*, ambos de silício cristalino.

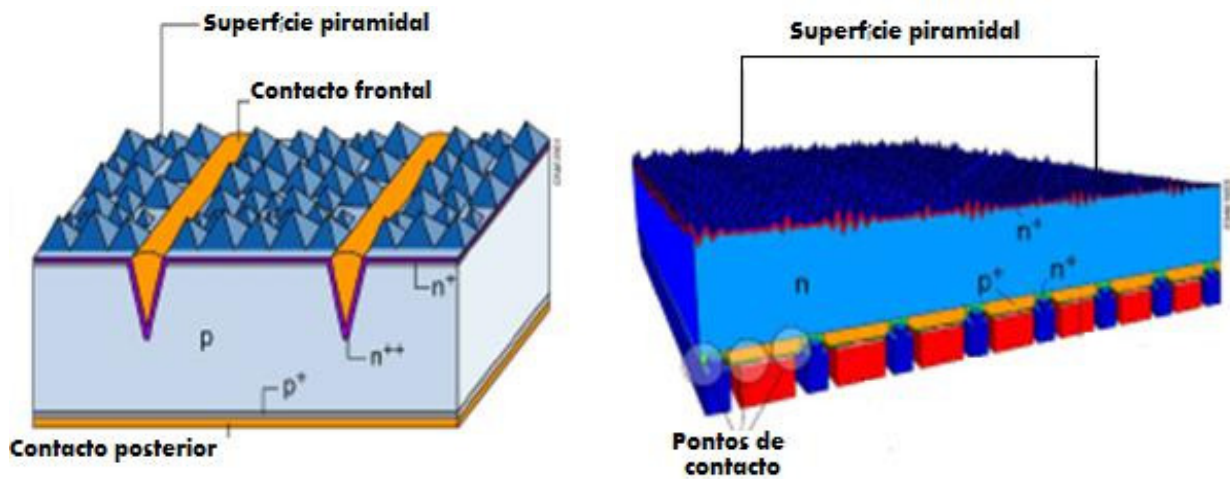


Figura 4.12 - Células solares comerciais de silício cristalino: Esquerda) BP Solar Saturn; direita) Sum Power A-300.

Um projecto mais avançado é a célula PERL (“Passivated emitter rear locally diffused”) que representa o recorde do mundo para o silício cristalino com uma eficiência superior a 24% e constituem módulos com eficiências superiores a 20%.

A Sanyo anunciou recentemente ter alcançado os 22% de eficiência em laboratório e tem como objectivo atingir essa mesma eficiência na produção em massa até 2010 [48].

Outra célula, ligeiramente modificada, é a PERC (passivated emitter rear floating Junction), que normalmente é utilizada em aplicações espaciais [22].

O processo recentemente desenvolvido pela *Sliver* para o fabrico de células solares contribui significativamente para a redução do consumo do silício. São criados sulcos ao longo de toda a bolacha de silício com 0.05 mm de largura e 1 mm de largura como mostra a figura abaixo [32].

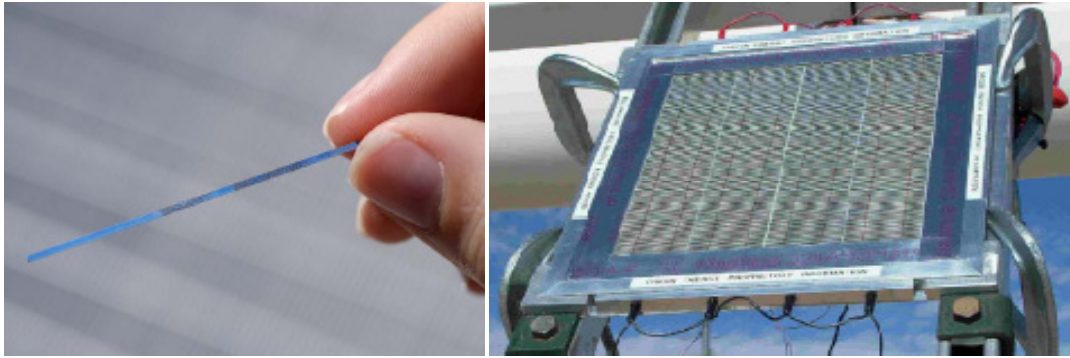


Figura 4.13 - Esquerda) Fotografia de uma célula solar Sliver®; direita) Fotografia de um protótipo de um módulo Sliver® em teste pela Sandia National Labs [32].

A melhor célula solar de silício multicristalino foi testada em 2005 no instituto Fraunhofer com uma eficiência de 20.1% juntamente com diversas células deste material com eficiências acima dos 18% [22] [27] [33].

#### 4.5.2 Células solares de silício amorfo

Actualmente, o mercado em silício amorfo representa menos de 5% das vendas para o uso em sistemas comerciais. A tecnologia de filmes finos é bastante menos dispendiosa que o silício mono ou policristalino tendo como tempo de retorno do investimento cerca de 18 meses. No entanto a eficiência destes dispositivos é inferior aos de silício cristalino.

Embora a eficiência inicial das células, de silício amorfo, produzidas no laboratório possa ser superior a 12%, os módulos comerciais quando expostos à luz solar após um período de meses degradam-se e a eficiência baixa cerca de 4-5%. Este fenómeno é conhecido como o efeito de Staebler-Wronski.

Entretanto, é possível melhorar a estabilidade da célula e a eficiência na absorção do espectro solar, utilizando múltiplas estruturas p-i-n com diferentes hiatos energéticos na camada intrínseca, formando estruturas com duplas junções (células Tandem) ou triplas junções.

Na figura 4.14 e 4.15 apresenta-se uma ilustração de uma célula solar de a-Si:H de dupla junção e tripla junção, respectivamente.



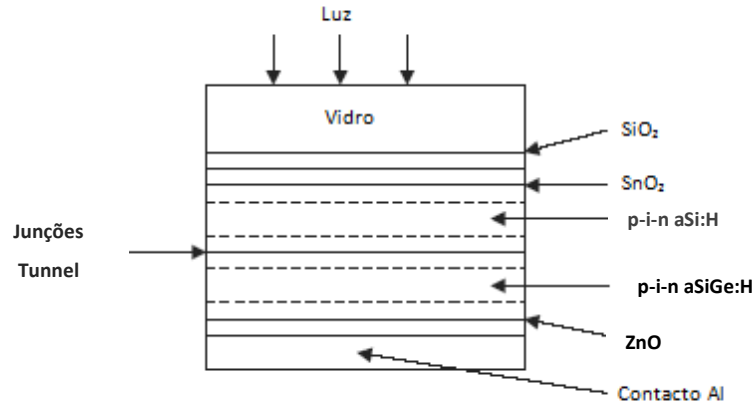


Figura 4.14 - Corte transversal de uma célula solar de a-Si:H de dupla junção [Adaptado da referência 22].

As empresas RWE SCHOTT solar e a Solarex Millenia produzem este tipo de células tandem em larga escala com uma eficiência de 5.5% [57].

A eficiência mais elevada numa célula solar estabilizada de silício amorfo de dupla junção é agora superior a 9,5% e para a tripla junção a eficiência é superior a 10%.

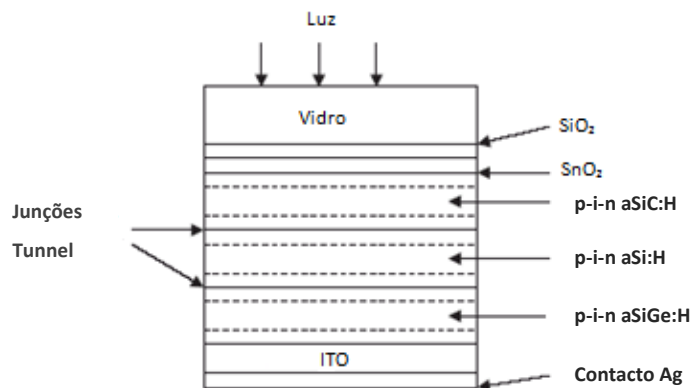


Figura 4.15 - Corte transversal de uma célula solar de a-Si:H de tripla junção [Adaptado da referência 22].

Como exemplo, a empresa Unisolar US 64 produz estas células em grande escala com uma eficiência efectiva de cerca de 6%.

Os principais fabricantes de células solares de silício amorfo são a BP Solarex, Sanyo, Intersolar, Kaneka, Fuji eléctrico, ASE GmbH e a United Solar Systems Corporation (USSC) [27].

Um novo dispositivo desenvolvido pela Sanyo é a célula fotovoltaica “HIT” (figura 4.16). Neste dispositivo umas finas camadas de silício amorfo são depositadas em ambos os lados

duma lâmina texturada de silício cristalino [22]. A sua eficiência é superior aos 21%, mas devido ao facto de utilizar silício monocristalino o seu custo de produção aumenta relativamente à tecnologia de filmes finos. No entanto consegue competir favoravelmente com as tecnologias de silício mono e policristalino [27].

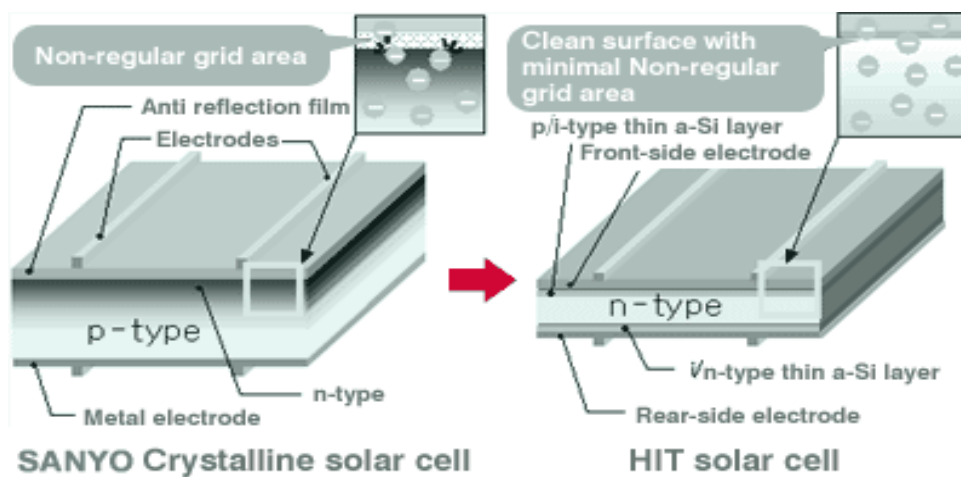


Figura 4.16 - Célula solar cristalina e HIT produzidas pela Sanyo [35].

#### 4.5.3 Células de silício microcristalino/ nanocristalino

Em meados dos anos 90, provou-se ser possível produzir silício microcristalino e nanocristalino utilizando a mesma tecnologia do silício amorfo. A existência de nano ou micro cristais embebido numa matriz amorfa, em maior ou menor quantidade, provaram ser eficientes na estabilização da eficiência [33].

Pelo facto da quantidade de ligações flutuantes diminuir no silício nano/microcristalino, o efeito de Staebler-Wronski é significativamente reduzido com implicação no aumento das eficiências estabilizadas das células produzidas por este processo.

O uso de sinais de rádio frequência com frequências elevadas (VHF) no processo de deposição (PECVD) foi significativo para a formação de grãos de tamanho bastante reduzido, micro ou nano cristais, originando películas nanocristalinas (nc-Si) ou microcristalinas ( $\mu\text{c-Si}$ ) com um hiato óptico também inferior [34].

A maioria das células de a-Si:H são constituídas por multicamadas ou multijunções (MJ), onde duplas ou triplas junções com diferentes hiatos ópticos são depositadas sequencialmente.

A figura 4.17 mostra o ganho na resposta espectral de uma célula de a-Si:H/ $\mu$ c-Si com uma célula de a-Si:H/a-Si:H [36].

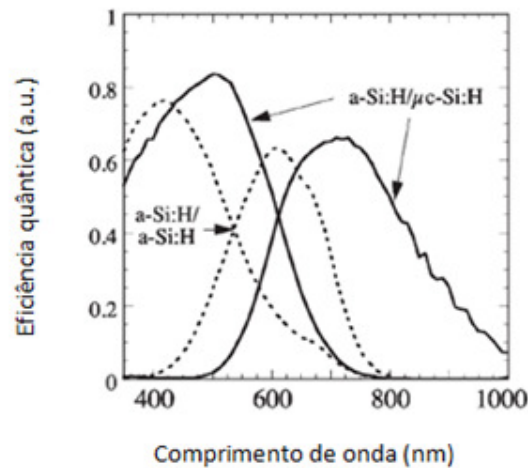


Figura 4.17 - Comparação da resposta espectral de uma célula de multijunção micromorfa com uma célula de multijunção amorfa. [Adaptado da referência 57].

A célula micromorfa (*micro- morph*) é constituída por uma célula de a-Si com elevado hiato óptico na frente da multijunção e uma célula de  $\mu$ c-Si de baixo hiato óptico na parte posterior [34]. A figura 4.18 mostra a estrutura esquemática de uma célula de multijunção micromorfa: vidro/TCO/p-i-n a-Si:H/p-i-n  $\mu$ c-Si da IMT Neuchâtel com uma eficiência na ordem dos 11% [57].

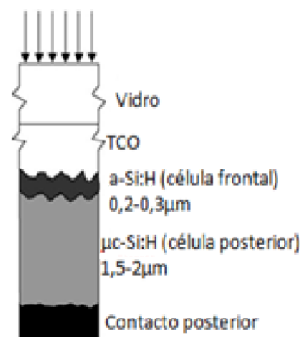


Figura 4.18 - Corte transversal de uma célula solar micromorfa da IMT Neuchâtel [Adaptado da referência 57].

Recentemente, a empresa japonesa Kaneka Corporation adoptou o conceito da IMT Neuchâtel e deu-lhe o nome de "hybrid solar cell", alcançando 13,2% de eficiência para os melhores módulos e na produção em larga escala aproximadamente eficiências de 10% [57].

A Sharp Corporation desenvolveu dois módulos solares fotovoltaicos constituídos por células solares do tipo "*micro-morph*", um designado por NA-902WP para o mercado japonês e o outro designado de NA-901WP destinado ao mercado internacional [58].

A adopção destas células constituídas por camadas finas empilhadas de silício amorfo e silício microcristalino origina eficiências de 8.5%, as quais ficam entre as mais elevadas na produção industrial da tecnologia de filmes finos [36].

## 5 Células solares semi-transparentes

As células solares baseadas em filmes finos (TFSC- thin film solar cell) têm vantagens em determinadas aplicações. Duas das principais aplicações são os sistemas solares para habitações (solar home systems-SHS) em países pouco desenvolvidos e sistemas fotovoltaicos integrados em edifícios (building integrated photovoltaic- BIPV) em estruturas comerciais e residenciais [34].

BIPV, é um mercado bastante promissor porque minimiza custos de produção reduzindo o espaço físico que seria necessário para a colocação dos painéis e pode realçar significativamente a aparência de um edifício [22].

Uma das aplicações verdadeiramente especiais da tecnologia de filmes finos (TFSC - thin film solar cells) é a produção de módulos semi-transparentes projectados em janelas com a finalidade de produção de energia [34]. Na figura 5.1, projecta a evolução e crescimento da produção de células solares de filmes finos até 2015.

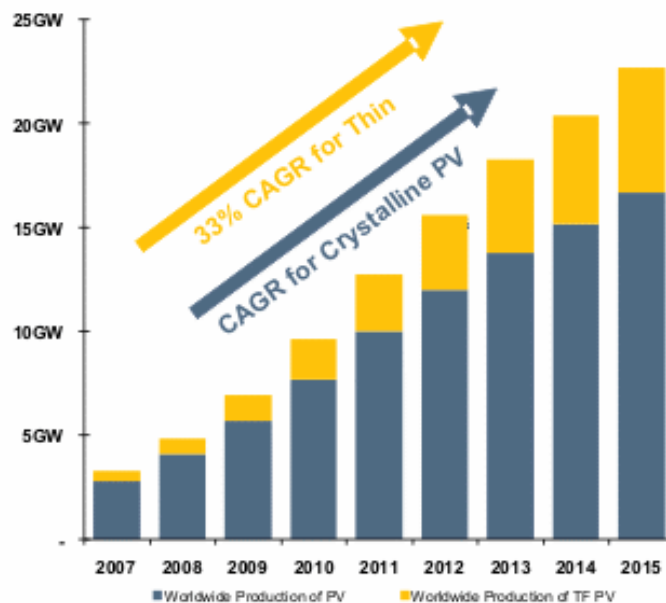


Figura 5.1 - Crescimento do mercado de Tfpv – thin films fotovoltaics [34].

Diversas empresas têm estado a trabalhar nesta novidade das TFSC no vidro, normalmente com a tecnologia do silício amorfo. Utilizando este material é garantido uma transmitância de 10%, a qual é suficiente para criar uma agradável atmosfera dentro do edifício.

Através de laser ou de outros métodos é possível remover selectivamente o semiconductor, permitindo a passagem da luz incidente por pequenos furos ou pequenas riscas distribuídos uniformemente sobre o módulo. Este processo origina uma transmitância de 10% a 20% da luz não filtrada.

Obviamente todo este processo reduz a área absorvente e como tal reduz também a potência gerada, não deixando por isso de ser um mercado bastante promissor e cativante.

Em silício amorfo, os painéis semi-transparentes produzidos por diversas empresas garantem uma transmitância entre 10% a 20% e uma eficiência que ronda os 4%. Na figura 5.2 apresenta-se o edifício da MSK no Japão revestido por painéis amorfos transparentes.

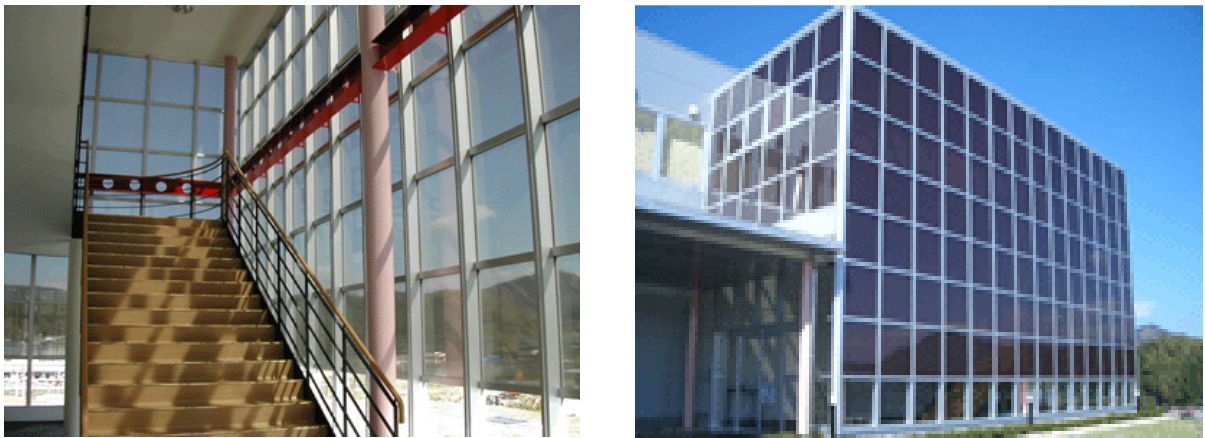


Figura 5.2 - Edifício da fábrica MSK em Fukuoka no Japão, revestido com a-Si:H com transmitância de 10%, da MSK [37].

Uma biblioteca é um local onde a luz, em quantidade e qualidade, deve ser tratada com bastante atenção. Este edifício apresenta uma fachada de 225 m<sup>2</sup>, composta por módulos semi-transparentes termo-FV multifuncionais (figura 5.3). Os módulos semitransparentes incorporam células solares de silício amorfo da PHOTOTRONIKS SOLAR TECHNIK GmbH (PST) encapsuladas em vidro duplo. Esta inovadora tecnologia de encapsulamento foi desenvolvida por TFM (Teulades Multi-Funcionais) no âmbito do programa JOULE II da C.E. [38].



Figura 5.3 - Fotografia de uma fachada de uma biblioteca, revestida por módulos semitransparentes da PHOTOTRONIKS SOLAR TECHNIK GmbH (PST) [39].

A RWE Schott solar, smartSolarFab<sup>®</sup>, também mostra alguns dos seus produtos aplicados na integração de edifícios. Este mercado das TFSC cria diversas novas aplicações em BIPV [34], como são exemplos, fachadas com painéis de células solares transparentes de silício amorfo (ASITHRU<sup>®</sup>) e painéis semi-transparentes com transmitâncias na ordem dos 10%, como mostra a figura seguinte [40].



Figura 5.4 - Esquerda) Fachadas revestidas de células solares transparentes de a-Si:H; direita) painéis semi-transparentes de a-Si:H da RWE Schott solar [40].

A *Sharp* apesar de não estar a produzir reporta eficiências de 9% e transmitâncias de 10% para módulos *see-through*.

Existe outro tipo de células semi-transparentes amorfas, formadas por camada muito finas (figura 5.5). A XsunX focalizou – se no desenvolvimento dos revestimentos e das películas



semi-transparentes amorfas usando processos patenteados, tais como técnicas de produção reel-to-reel e projectos multi-terminal da células. A empresa está a trabalhar para comercializar processos de fabrico para grandes áreas de célula em plásticos flexíveis [41].



Figura 5.5 - Vidros de janela revestidos por células solares transparentes: esquerda) de primeira geração de Power Glass; direita) de segunda geração de Power Glass [41].

A XsunX acredita que o revestimento de células solares transparentes da geração POWER GLASS™ em rolos de plásticos, como Pet e PEN, pode representar uma elevada viabilidade comercial na indústria fotovoltaica [41].

Em silício cristalino e policristalino as células e os painéis semi-transparentes em produção e desenvolvimento apresentam rendimentos superiores aos do silício amorfo. De modo a garantir a transparência na estrutura, as células de silício cristalino são colocadas entre placas de vidro com um determinado espaçamento.

Na figura 5.6, apresentam-se algumas estruturas cobertas por painéis semi-transparentes de silício cristalino da empresa MSK.

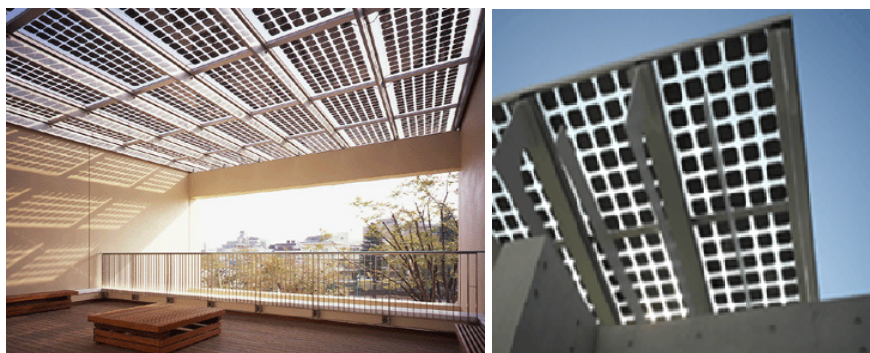


Figura 5.6 - Edifício da Kowa Elementary School, Tokyo, Japão, constituída por células de silício cristalino da MSK: esquerda) vista exterior; direita) varanda interior [42].



A nova célula solar transparente de Sunways é uma célula solar quadrada de eficiência elevada baseada no silício mono e multicristalino (figura 5.7). O seu novo processo de fabrico usa a tecnologia de laser, sendo possível conseguir eficiências de até 13,8%.



Figura 5.7 - Fotografia de uma estrutura (estufa) com células solares transparentes da Sunways [43].

A Sunways está presente neste mercado com a patente a nível mundial das células solares semi-transparentes da geração “POWER CELL”.

A inovadora técnica do processo para a célula solar transparente de Sunways oferece um planeamento arquitectónico e estético como vantagem adicional para os consumidores: flexibilidade virtualmente ilimitada na forma da apresentação, por exemplo quadrado, redondo; variação infinita no grau de transparência, como se pode constatar na Figura 5.8.

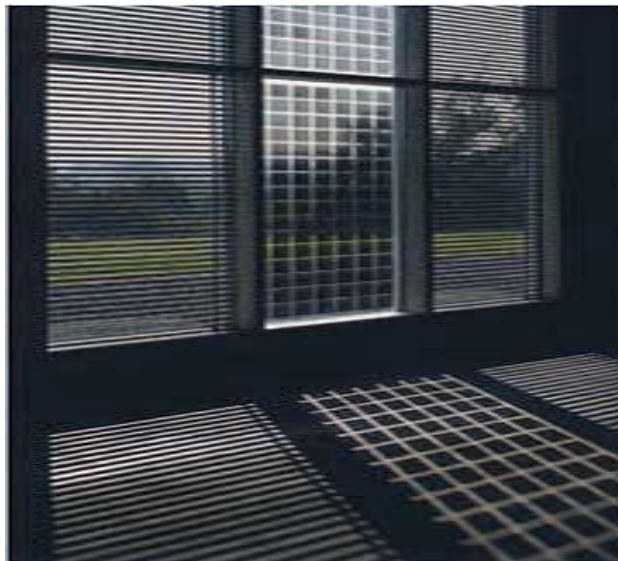


Figura 5.8 - Fotografias de fachadas com células solares transparentes da Sunways com diferentes formas de apresentação [43].

Painéis semi-transparentes de células de silício policristalino no edifício ZICER (Zuckermann Institute for Connective Environmental Research) na Universidade de East Anglia, no Reino Unido, construído em 2003. No total, o edifício produz 33kW de electricidade [44].



Figura 5.9 – Painéis semi-transparentes de silício policristalino no edifício ZICER.

## 6 Descrição experimental

Ao longo deste capítulo descrevem-se os processos e técnicas experimentais realizados na produção das células solares semi-transparentes de silício amorfo micro/nanocristalino. Todo o trabalho prático realizado na produção das células solares efectuou-se numa câmara limpa de classe 10000 partículas/cm<sup>2</sup>, do Centro de Excelência de Microelectrónica e Optoelectrónica de Processos (CEMOP), situado no campus da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

### 6.1 Estrutura das células produzidas

As células solares produzidas são constituídas por diversas camadas. Como substrato foram usados vidros de dimensão 4cm x 4cm, os quais passaram por um processo de limpeza que se encontra explicado em pormenor no ponto 6.2.2.

Nos substratos é então depositado como contacto frontal, um óxido condutor transparente (TCO) através da técnica de pulverização catódica.

As camadas p, i e n de silício amorfo ou nanocristalino foram depositadas através da técnica de deposição química de vapores assistida por plasma através de rádio frequência – rf PECVD. Nas células solares produzidas foram introduzidas duas camadas intermédias entre a camada p e a camada i, a “buffer” b<sub>1</sub> e a “buffer” b<sub>2</sub>, com o objectivo de melhorar a eficiência da célula. O contacto posterior da célula é uma fina camada de metal (alumínio e prata) depositada através da técnica de evaporação térmica assistida por feixe de electrões. A figura 6.1 ilustra a estrutura das células solares produzidas.

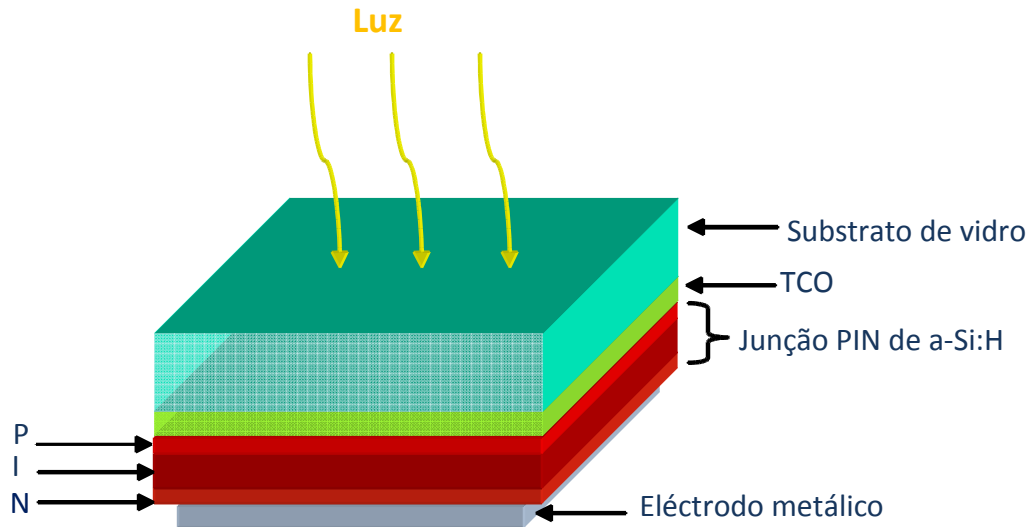


Figura 6.1 - Esquema da estrutura das células solares de silício amorfo nanocristalino produzidas neste trabalho.

## 6.2 Contacto frontal

As células solares produzidas têm como contacto frontal um óxido condutor transparente (TCO – “Transparent Conductive Oxide”).

Existem diversos óxidos condutores transparentes utilizados na indústria da micro e optoelectrónica tais como o óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de índio dopado com zinco (IZO), óxido de zinco dopado com gálio (ZGO), óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), entre outros.

### 6.2.1 Produção de TCO

Com base em estudos realizados no grupo de microelectrónica do departamento de Ciências de Materiais da Universidade Nova de Lisboa, o óxido de zinco dopado com gálio (ZGO) é o óxido que apresenta as melhores propriedades ópticas (elevada transmitância) e eléctricas (elevada condutividade) para além de ser bastante estável quando exposto ao plasma de hidrogénio, como acontece no PECVD [11]. Um dos parâmetros mais importantes na selecção do TCO é a sua função trabalho que deve aproximar-se ao do semiconductor para evitar ou minimizar o efeito de barreira de schottky no contacto eléctrico. A transmitância do filme é outra característica de extrema importância, pois é ela que condiciona a passagem da intensidade luminosa para a junção PIN e portanto a geração de energia no dispositivo final.

No decorrer deste trabalho, todos os filmes de ZGO foram depositados em vidro comercial. Antes de cada deposição é necessário efectuar a limpeza de todos os substratos. A limpeza prévia do substrato é fundamental e uma limpeza deficiente pode originar uma má adesão do filme aos substratos devido à presença de agentes contaminantes, o que pode afectar o livre percurso médio dos electrões e portanto a condução.

### **6.2.2 Preparação e limpeza do substrato**

Todos os substratos utilizados foram limpos de acordo com o procedimento que se segue:

- 1) Lavagem com uma solução alcalina (detergente Deconex);
- 2) Lavagem em água corrente ultra-pura para retirar o detergente;
- 3) Imersão em acetona P.A. durante 15 minutos em ultra sons a 50 °C;
- 4) Imersão em álcool isopropílico P.A. durante 15 minutos em ultra sons a 50 °C;
- 5) Secagem com jacto de azoto;
- 6) Imersão em água ultra-pura em ultra sons a 50 °C;
- 7) Secagem com jacto de azoto.

### **6.2.3 Técnica de produção utilizada**

O TCO foi produzido pela técnica de pulverização catódica assistida por rádio frequência. Neste processo um alvo, constituído pelo material que se quer depositar, é bombardeado por um gás. O bombardeamento conduz à ejeção de átomos ou grupo de átomos da superfície do material. Por acção de um campo eléctrico, entre o alvo e o substrato a depositar, os iões de um gás raro e inerte são acelerados em direcção ao alvo com uma energia suficiente para promover o arranque dos átomos, como ilustra a figura 6.2. Esses átomos vão-se depositar no substrato [45].

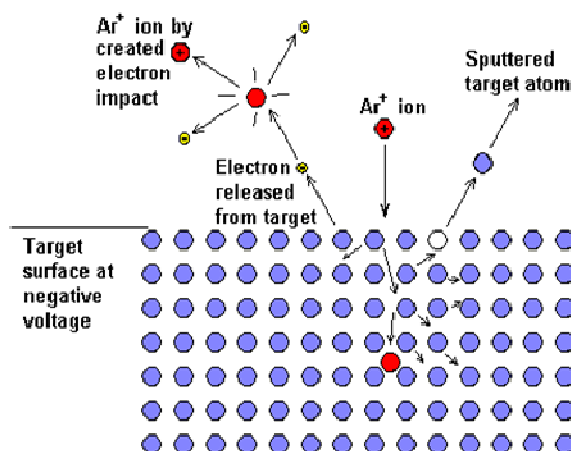


Figura 6.2 - Ilustração do bombardeamento atômico do Árgon sobre o alvo [46].

A utilização de gases raros é necessária para que não haja formação de compostos entre os íons que bombardeiam o alvo e este.

Dentre os gases raros, o mais utilizado é o árgon, devido ao seu preço reduzido, à sua disponibilidade no mercado, à maior transferência de momento e essencialmente devido ao seu peso atômico que garante um coeficiente de pulverização adequado para quase todos os elementos químicos [53].

A técnica de pulverização catódica ou sputtering permite a obtenção de filmes finos compactos, com boas propriedades elétricas e ópticas e à temperatura ambiente. Estas propriedades estão dependentes dos parâmetros de deposição: da pressão de deposição, da temperatura do substrato (que podem influenciar a morfologia do filme produzido, tornando-o mais ou menos compacto) e do fluxo de árgon [53].

No decorrer deste trabalho, foram utilizados três sistemas de “sputtering” diferentes na produção dos óxidos condutores transparentes. No entanto, grande parte do trabalho foi realizado no sistema mostrado na figura 6.3 e no estudo e otimização de GZO produzido neste sistema.

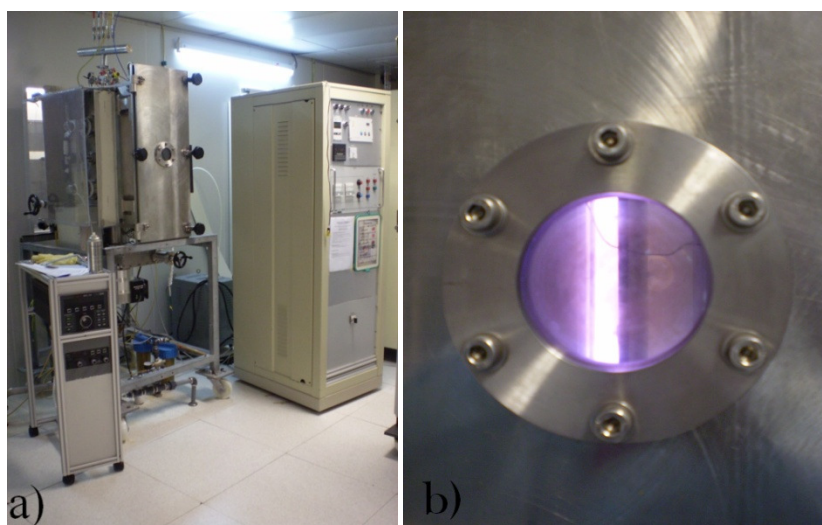


Figura 6.3 - a) Sistema de pulverização catódica situado na câmara limpa do CEMOP; b) Pormenor do plasma durante o processo de produção do TCO.

Comparativamente com os outros sistemas existente no CEMOP, este sistema tem como principal vantagem a possibilidade de produzir filmes em substratos de grandes dimensões 30cm x 40cm ou colocar vários substratos de 10cm x10cm até perfazer esta dimensão. O processo foi optimizado para a produção de óxido de zinco dopado com gálio (ZGO) com as características adequadas à sua utilização como contacto frontal nas células solares. A tabela 6.1 mostra os parâmetros de deposição utilizados na produção dos TCOs.

Tabela 6.1 - Parâmetros de deposição utilizados na produção de ZGO

Parâmetros de deposição	Valores e Unidades
Pressão inicial	$10^{-6}$ mbar - $4 \times 10^{-6}$ mbar
Pressão de Árgon	$10^{-2}$ mbar - $5 \times 10^{-3}$ mbar
Pressão de deposição	$10^{-3}$ mbar - $6 \times 10^{-4}$ mbar
Potência aplicada	500W - 800W
Potência reflexa	30W - 80W
DCBias	100V - 200V
Tempo de deposição	30 min
Distância do alvo ao substrato	1cm - 3cm

## 6.2.4 Técnicas de caracterização utilizadas

Após a realização dos filmes finos de GZO efectuou-se a sua caracterização física, óptica e eléctrica utilizando diversas técnicas e equipamentos de caracterização.

### 6.2.4.1 Espessura

A espessura foi medida em todos os filmes produzidos através de um perfilómetro. O perfilómetro utilizado é um *Dektak 3D da Sloan Technologies*. Este tem uma ponteira que entra em contacto com a superfície a ser medida e varre um comprimento pré-definido. Para tal, é necessário existir um degrau entre a zona com e sem filme. Esse degrau pode ser criado por erosão da película podendo esta erosão ser conseguida de diversas formas. Na maioria dos casos é através de erosão química por via seca ou húmida.

Tendo uma zona do substrato sem filme, efectua-se o varrimento desta para uma zona com filme já depositado. A diferença de altura medida é a espessura do filme depositado. A figura 6.4 apresenta uma fotografia do perfilómetro utilizado.



Figura 6.4 - Perfilómetro Dektak existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.

### 6.2.4.2 Caracterização eléctrica

Na caracterização eléctrica, foi utilizada a técnica de efeito de Hall para determinar a resistividade eléctrica  $\rho$ , a mobilidade de Hall  $\mu_H$ , a concentração de portadores de carga  $n_0$  e o sinal dos portadores de carga. O sistema utilizado (Biorad HL 5500) possui um campo magnético constante de 0,5 T. Este equipamento é mostrado na fotografia da figura 6.5.





Figura 6.5 - Sistema Biorad HL5500, para medição por efeito de Hall, existente no laboratório de películas finas do CENIMAT.

Nesta medida é utilizada a técnica de Van der Pauw. Nesta técnica a geometria da amostra deve ser quadrada na qual são colocados quatro contactos eléctricos nos vértices. É necessário garantir a simetria dos contactos para que a medida seja fiável.

#### 6.2.4.3 Caracterização óptica

O espectro de transmitância total e especular e da reflectância dos filmes produzidos foi obtido num espectrofotómetro de feixe duplo *UV-VIS-NIR 3101* da *Shimadzu*. Este equipamento apresenta-se na figura 6.6.



Figura 6.6 – Espectrofotómetro existente na “câmara escura” do CEMOP e utilizado neste trabalho.

Para tal foi realizado o seguinte procedimento: no espectrofotómetro programou-se o intervalo de varrimento através da opção “*Parameters*” no menu “*Configure*” e efectuou-se o “*Baseline*” para que o sistema efectue a linha de base. De seguida é colocada a amostra no porta-amostras deixando o porta-substratos de referência vazio. Sendo um espectrofotómetro

de feixe duplo, um feixe atravessa a amostra (filme+vidro) e o outro é de referência (ar ou vidro de referência).

### 6.3 PIN de silício amorfo nanocristalino

As camadas p, i e n de todas as células solares realizadas foram produzidas pela técnica de deposição química de vapores assistida por plasma de radiofrequência (rf - PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). Ao longo deste trabalho, desde a fase de controlo e optimização do processo até à realização de protótipos foram produzidas no total cerca de 1000 dispositivos fotovoltaicos.

As células solares são constituídas por diferentes películas de silício amorfo hidrogenado. Como já foi referido anteriormente, a célula é depositada sobre o TCO que por sua vez foi depositado sobre vidro como substrato, por onde a célula irá ser iluminada.

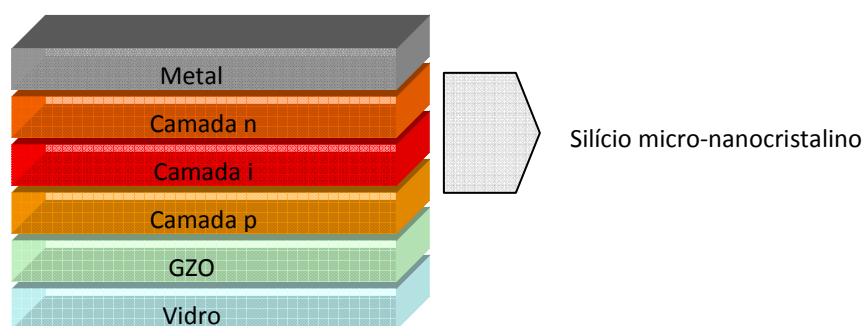


Figura 6.7 - Esquema ilustrativo da constituição de uma célula solar produzida de junção PIN.

A primeira camada a ser depositada é a camada tipo p, que é formada a partir de uma mistura do gás silano ( $\text{SiH}_4$ ) com um gás dopante, o trimetil-boro  $[(\text{CH}_3)_3\text{B}]$ , numa proporção de 1-2%.

A camada tipo – p (nesta configuração – camada frontal) deve possuir condutividade elevada e um hiato óptico próximo do hiato óptico do TCO de modo a deixar passar o máximo de fótons para a camada intrínseca (i). Deste modo, é maximizada a intensidade luminosa que chega à camada i, e como tal a eficiência do dispositivo.

A camada intrínseca (i) é formada a partir do gás silano ( $\text{SiH}_4$ ) diluído em hidrogénio ( $\text{H}_2$ ). Esta camada de silício intrínseco situada entre os dois contactos dopados (tipo p e tipo n) origina um campo eléctrico interno que separa os portadores aí fotogerados impedindo a sua

recombinação. Assim, quando esta camada é iluminada, os pares electrão-buraco fotogerados são separados pelo campo eléctrico e colectados pelos eléctrodos tipo p e n. Para que não haja perdas de portadores nestas camadas, elas devem possuir elevadas condutividades.

A camada tipo - n é formada a partir de uma mistura do gás silano ( $\text{SiH}_4$ ) com gás fosfina ( $\text{PH}_3$ ). O hiato óptico da camada n deve ser um pouco superior ao da camada intrínseca para que a luz transmitida pela junção e posteriormente reflectida pelo contacto metálico atinja novamente a camada i.

### 6.3.1 Sistema de produção

O sistema utilizado para a produção das películas é constituído por três reactores idênticos de PECVD como mostra a figura 6.8.



Figura 6.8 - Sistema das “três câmaras” existente na câmara limpa do CEMOP.

O procedimento utilizado na produção das camadas p, i e n foi o seguinte:

Antes de iniciar qualquer deposição, é necessário verificar os valores de pressão do ar comprimido, pois as válvulas de controlo dos gases necessários são pneumáticas, ligar o “scrubber” que é responsável pela exaustão e lavagem dos gases e verificar a temperatura do

“chiller” que é o sistema responsável pela refrigeração dos sistemas através do circuito fechado de águas.

Neste sistema os reactores são independentes uns dos outros sendo possível produzir células em reactores diferentes. As linhas de gás estão ligadas a um painel através do qual é possível seleccionar as linhas de gás desejadas (a) e a câmara em que se vai realizar a deposição (b).



Figura 6.9 - a) Painel de linhas de gás utilizados no processo com “mass flows” integrados, b) painel de comutação das câmaras de PECVD.

Cada reactor do sistema de PECVD (figura 6.10) possui um gerador de rádio frequência (Advanced Energy RF-IOP) (1); controladores de temperatura (RKC, REX-F900) (2,3,4); controlador de impedância do gerador (Advanced Energy, ATX 600) (5) e um leitor de pressão (BOC Edwards, 1775) (6). O gerador (1) é utilizado na camada intrínseca e o gerador (5) nas camadas tipo n e tipo p.



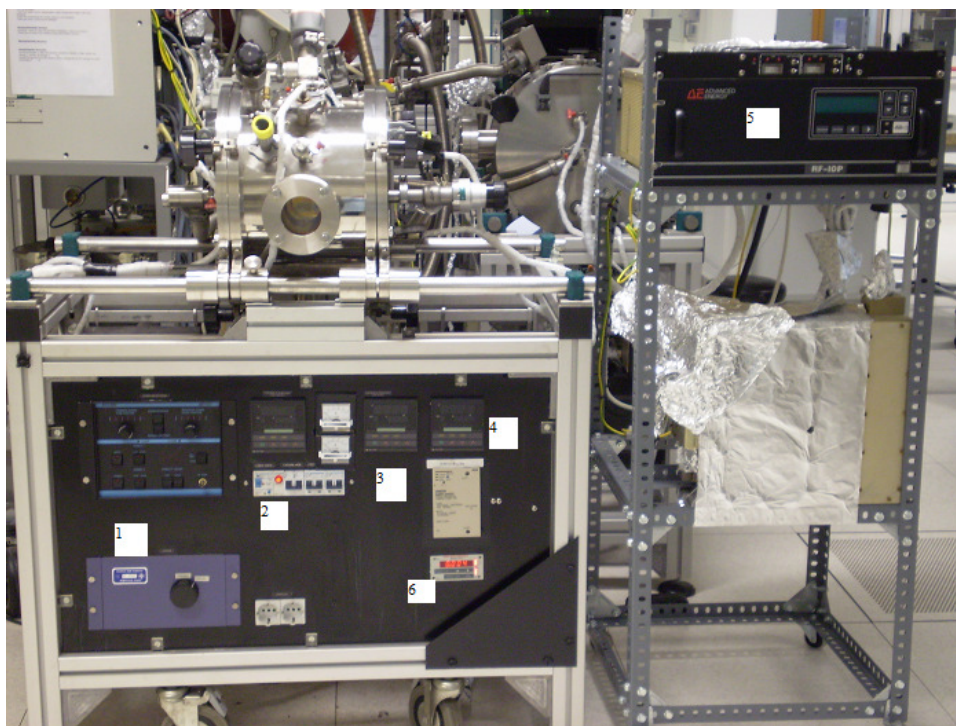


Figura 6.10 - Reactor de PECVD utilizado ao longo deste trabalho prático.

O sistema de vácuo (figura 6.11) é constituído por uma bomba rotatória (7), uma bomba roots (8) e uma bomba turbo molecular (9) que consegue levar o interior da câmara a um vácuo de  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar.

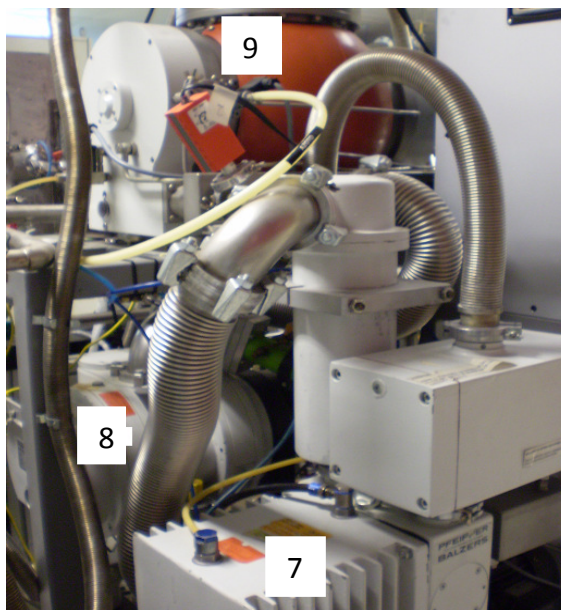


Figura 6.11 - Sistema de vácuo que suporta o processo de PECVD.

Dentro do reactor existe uma grelha de radiofrequência central (cátodo) e dois ânodos equidistantes desta onde se encontram os porta-substratos. O porta substratos é circular, suporta quatro substratos de 4cm x 4cm e é protegido por um disco metálico (shutter) com uma abertura com exactamente as mesmas dimensões de um substrato.

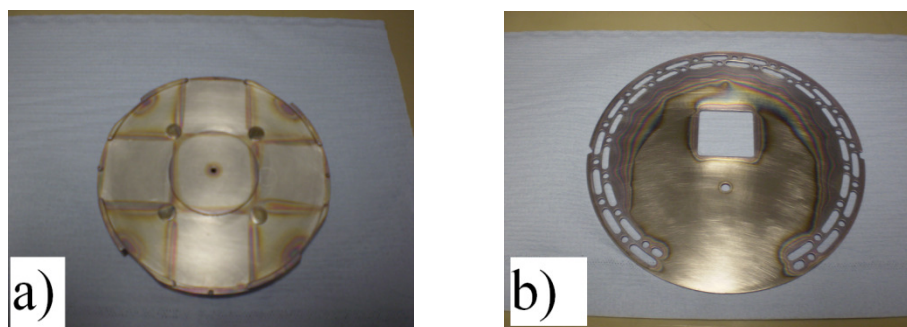


Figura 6.12 - a) Porta-substratos; b) Disco metálico (shutter)

Das quatro posições do porta-substratos, uma delas é considerada a posição de sacrifício (dummy), a qual é sujeita à deposição enquanto se espera pela homogeneidade dos gases e à estabilização do plasma.

A entrada do gás é feita pelo porta substratos circular e é evacuado da câmara pela extremidade oposta.

Para a obtenção de películas de boa qualidade, outros procedimentos são tidos em conta, nomeadamente ter um alto vácuo antes de cada deposição, fazer a remoção da contaminação do reactor entre camadas com tempo de espera em vácuo e camadas de passivação, principalmente até à deposição da camada intrínseca. Estas camadas de passivação não são mais que camadas intrínsecas que cobrem o reactor com uma película que ajuda a minimizar a contaminação.

Os gases e fluxos necessários assim como as condições de pressão e potência utilizadas na deposição das camadas n, i e p de silício micro-nanocristalino encontram-se na tabela 6.2:

Tabela 6.2 – Parâmetros de deposição das camadas n, i e p de  $\mu\text{c}/\text{nc-Si}$ :

	<b>CAMADA P</b>	<b>CAMADA I</b>	<b>CAMADA N</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	180 - 200	180 - 200	180 - 200
<b>Pressão (mTorr)</b>	0,55 – 0,75	1,0 – 1,4	0,55 – 0,75
<b>Potência (W)</b>	10 - 20	15 - 40	10 - 20
<b>Fluxo (sccm)</b>			
<b>3-Metil. D.</b>	5 - 15	-	-
<b>Mix (Fosfina)</b>	-	-	5 - 15
<b>H<sub>2</sub></b>	-	50 - 150	-
<b>Silano (SiH<sub>4</sub>)</b>	-	5 - 15	-
<b>Tempo</b>	20'' - 50''	20' - 35'	3' - 5'

### 6.3.2 Técnicas de caracterização das camadas n, i e p

No estudo de optimização das células solares foi necessário estudar as películas individuais ( p, i e n) de modo a reproduzir condições de deposição que tinham sido já optimizadas em estudos anteriores.

#### 6.3.2.1 Condutividade e energia de activação

A condutividade e energia de activação dos filmes foi obtida através de medidas de condutividade em função da temperatura.

A condutividade em função da temperatura é uma técnica de caracterização eléctrica que permite determinar condutividade eléctrica à temperatura ambiente, a energia de activação e o factor pré-exponencial.

A condutividade eléctrica depende da mobilidade e da concentração de portadores de carga. O valor da condutividade e energia de activação foram obtidos através da seguinte expressão:

$$\sigma \approx \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta E}{k \cdot T}\right)} \quad [6.1]$$

Em que  $\sigma$  é a condutividade eléctrica,  $\sigma_0$  é um factor pré- exponencial,  $\Delta E$  é a energia de activação,  $T$  é a temperatura e  $K$  é a constante de Boltzmann.

### 6.3.2.2 Determinação da composição

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”) foi a técnica utilizada para determinar o tipo de ligações do a-Si:H. O equipamento utilizado foi um *ATI Mattson Génesis* com um software de aquisição e tratamentos de dados *WINFIRST* (figura 30). Para esta técnica de caracterização foi utilizado um substrato de silício cristalino com dimensões cerca de 1cm x 1,5cm.

Com este método e através do espectro de absorção da amostra, podem-se identificar as espécies, grupos moleculares e as ligações dos elementos constituintes do material, baseado no factor de microestrutura.

O princípio físico baseia-se na interacção de um feixe de radiação electromagnética com a amostra na região do infravermelho entre  $3,8 \times 10^{14}$  Hz e  $3,0 \times 10^{11}$  Hz.

Quando a frequência da radiação incidente se aproxima de uma das frequências naturais de vibração dum determinado grupo molecular, o material absorve energia e surgindo um pico de absorção no espectro. Os grupos moleculares vibram entre 2,5 $\mu$ m e 25 $\mu$ m no espectro do infravermelho que corresponde ao intervalo de 400cm<sup>-1</sup> a 4000cm<sup>-1</sup>, quando convertido o comprimento de onda em número de onda ( $K=1/\lambda$ ).

Existem dois tipos de vibrações moleculares, as vibrações moleculares de alongação designadas de *stretching* e as vibrações angulares de deformação designadas de *bending*. Estas últimas dividem-se em quatro grupos diferentes, tais como, *scissoring* – tesoura; *rocking* – baloiço; *wagging* – meneio e *twisting* – torção.

A tabela 6.3 apresenta os números de onda correspondentes aos modos vibracionais pertencentes às diferentes ligações existentes numa película a-Si:H.



Tabela 6.3 – Ligações presentes numa película de a-Si:H produzida neste trabalho.

GRUPO	STRETCHING (ELONGAÇÃO) [CM <sup>-1</sup> ]	SCISSORING (TESOURA) [CM <sup>-1</sup> ]	ROCKING/WAGGING (BALOIÇO/MENEIO) [CM <sup>-1</sup> ]
Si-H	2000		630
Si=H <sub>2</sub>	2090	880	630
Si≡H <sub>3</sub>	2140	862;907	630
(Si=H <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2090-2100	890;845	630

Para além das ligações Si-H, é possível detectar outro tipo de ligações: Si-C, Si-O, Si-N entre outros [9] [11].

### 6.3.2.3 Determinação da morfologia

As análises de microscopia electrónica de varrimento (SEM) foram obtidas por meio de um microscópio electrónico de varrimento de emissão, S-1400 Hitachi (figura 6.13) no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro. Este SEM pode ampliar a superfície de uma amostra até 500 000x e trabalha com tensões de aceleração entre os 0,2 e os 30 kV.

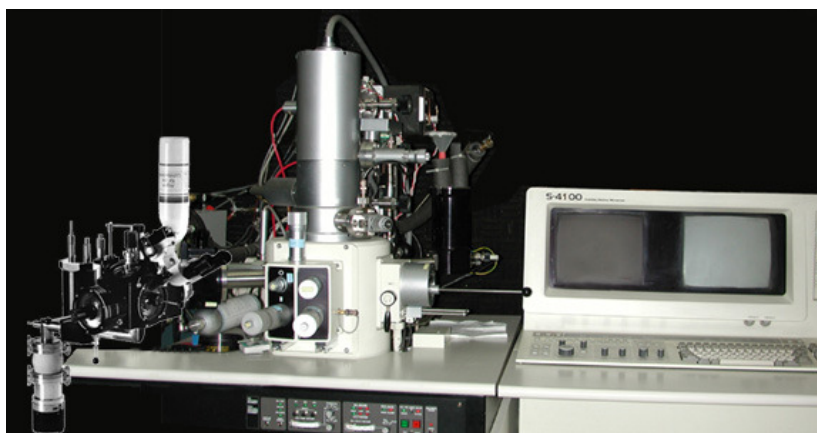


Figura 6.13 - Microscópio electrónico de varrimento de efeito campo, S-1400 Hitachi, existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro.

Para a obtenção de uma imagem, com este tipo de microscópio, um feixe de electrões varre a superfície da amostra, gerando electrões secundários, electrões rectrodispersos e raios-X, que são depois colectados por um detector. A imagem é obtida a partir dos iões secundários, dispersos pela superfície da amostra, formando-se uma imagem da amostra, com elevada resolução.

### **6.3.3 Caracterização de células solares**

Nas células solares teste assim como nas células solares semi-transparentes foram realizados testes electro-ópticos de modo a determinar os parâmetros característicos de funcionamento, resposta espectral e eficiência quântica. Os parâmetros característicos foram obtidos a partir da curva I-V nas condições padrão.

#### **6.3.3.1 Curva característica I-V**

Para a determinação da curva I-V foi utilizado o simulador solar, *SPI-Sun Simulator 240A* apresentado na figura 6.14.

Este sistema possui uma célula calibrada para detectar a potência da luz, e utilizada uma lâmpada de xénon e filtros espectrais especiais de forma a garantir que os diversos comprimentos de onda que compõem o espectro visível sejam compatíveis com os do espectro da radiação solar.

A lâmpada de xénon é pulsada em intervalos de 80 ms de forma a não aumentar a temperatura da célula solar, como quando exposta à radiação continuamente, não alterando assim as suas características eléctricas.

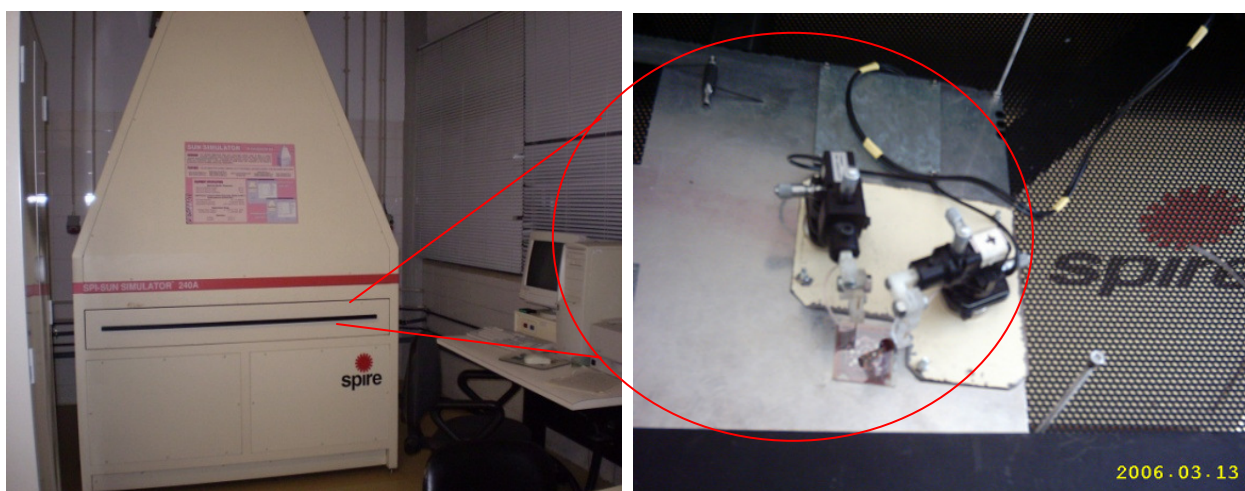


Figura 6.14 - Esquerda) Simulador solar existente no CENIMAT; direita) Gaveta do simulador com célula solar teste.

A simulação é totalmente controlada por computador e os parâmetros como  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF,  $\eta$ ,  $R_s$  e  $R_{sh}$  são determinados automaticamente pelo programa SPI-240 após medidos os valores de corrente (I) e tensão(V).

### 6.3.3.2 Resposta espectral

A resposta espectral é uma medida de caracterização bastante importante na otimização das células fotovoltaicas, pois permite analisar o comportamento do dispositivo para os diferentes comprimentos de onda.

A medida da resposta espectral (R) duma célula solar quantifica o desempenho que esta possui em converter a radiação incidente em fotocorrente para cada comprimento de onda, como anteriormente explicado no capítulo 4.3.

Esta medida de caracterização foi realizada através de uma montagem experimental composta por uma lâmpada de halogéneo, um monocromador, uma fibra óptica e um porta-amostras, como mostra a figura 6.15.

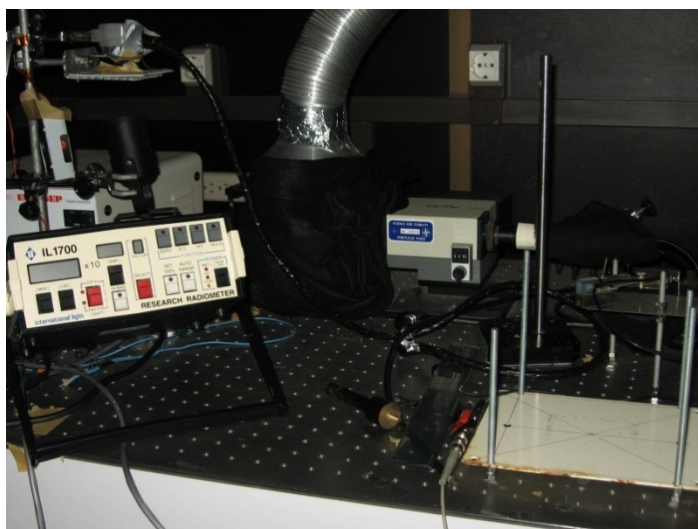


Figura 6.15 - Esquema experimental utilizado na determinação da resposta espectral.

A luz branca é focada no monocromador e a luz monocromática à saída deste é focada na amostra através duma fibra óptica. O sistema é calibrado previamente com o objectivo de determinar a potência da luz incidente na amostra para cada comprimento de onda.

#### 6.4 Contacto Posterior - Metal

O contacto posterior da célula solar é depositado após a junção PIN de silício amorfo e o TCO (contacto frontal). Nas células teste foram utilizadas máscaras mecânicas com um padrão com bolas de diversos tamanhos como mostra a figura 6.16.

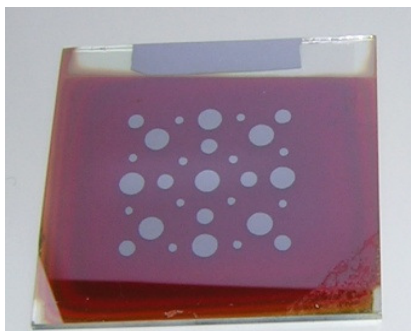


Figura 6.16 - Célula solar produzida ao longo deste trabalho, metalizada com o padrão para teste.

Como contacto metálico foram utilizados dois metais, a prata e o alumínio até perfazer uma espessura final de cerca de 2000 Å.

A prata, é o primeiro contacto a ser depositado, a sua espessura ronda os 300 Å e a sua função é melhorar a eficiência da célula solar devido à sua elevada reflectância, pois assim, a radiação que passou a junção sem ser absorvida é reflectida de novo para esta melhorando então o desempenho do dispositivo.

#### 6.4.1 Técnicas de produção

Os contactos metálicos podem ser depositados sobre os substratos através da técnica de evaporação térmica resistiva ou evaporação térmica assistida por canhão de electrões. O contacto posterior (Al) das células teste e das células semi-transparentes realizadas ao longo deste projecto foi depositado por evaporação térmica assistida por canhão de electrões.

Esta técnica consiste na evaporação do material que se quer depositar, através da sua fusão pelo feixe de electrões que incidem no cadinho de grafite contendo o material. Este feixe de electrões é criado pelo aquecimento dum filamento de tungsténio que fica incandescente e liberta electrões. Após a fusão do material, e pela acção de campos magnéticos e eléctricos, os átomos libertam-se e vão depositar-se na superfície do substrato formando uma película.

Todo este processo é realizado em alto vácuo (cerca de  $4 \times 10^{-6}$  mbar), e controlado através de diversos parâmetros, como apresenta a tabela 6.4, que auxiliam na obtenção de películas metálicas de boa qualidade, uniformidade e adesão ao substrato.

Tabela 6.4 - Parâmetros característicos do processo de evaporação térmica assistida por canhão de electrões do contacto posterior (Al).

PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO	VALORES
Pressão inicial (mbar)	$1 \times 10^{-6}$ - $8 \times 10^{-6}$
Pressão final (mbar)	$3 \times 10^{-6}$ - $9 \times 10^{-6}$
Corrente aplicada (A)	0,1 – 0,15
Razão de evaporação (Å/s)	1 – 2
Espessura (Å)	2000
Temperatura inicial (°C)	22
Temperatura final (°C)	30

O sistema de canhão de electrões utilizado na evaporação do alumínio apresenta-se na figura 6.17.



Figura 6.17 – Esquerda) sistema de evaporação assistida por canhão de electrões; direita) pormenor do interior do sistema.

#### 6.4.2 Técnicas de caracterização

À semelhança das outras camadas constituintes das células, também se procedeu à caracterização do metal utilizado como contacto posterior.

##### 6.4.2.1 Determinação da espessura

Como foi mencionado no ponto anterior, os contactos metálicos foram produzidos no sistema “canhão de electrões”. Este sistema possui um medidor de espessuras que nos dá o valor aproximado da espessura do filme metálico depositado. Para tal, é necessário programar este medidor de espessuras introduzindo os valores de densidade e *Zfactor* para cada material especificamente. Apenas quando é necessário, recorre-se ao perfilómetro descrito utilizado na determinação da espessura das camadas de TCO e silício, o *Dektak 3D da Sloan Technologies*.

#### 6.4.2.2 Caracterização eléctrica

Para os contactos eléctricos, Alumínio e Prata, foi determinada a função de trabalho através do equipamento Kelvin Probe Digital Control Unit – KP Technology, o qual se mostra na figura 6.18.

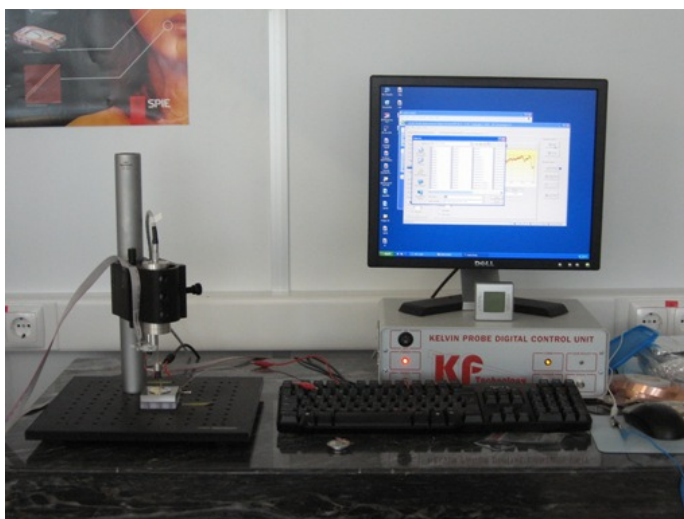


Figura 6.18 – Sistema utilizado na determinação da função de trabalho dos contactos estudados, situado no CENIMAT.

#### 6.4.2.3 Caracterização morfológica

A morfologia superficial do alumínio foi determinada por microscopia electrónica de varrimento (SEM) utilizando o equipamento referido no ponto 6.3.2.3.

Outra técnica utilizada no estudo morfológico da superfície do contacto foi a microscopia de força atómica (AFM). O sistema utilizado é o modelo *MFP – 3D™ Atomic Force Microscope*.

Esta técnica permite analisar morfológicamente a superfície de uma amostra, numa reduzida área. Foi efectuado um varrimento de 5 $\mu$ m na superfície do alumínio. De cada varrimento resultam uma imagem 3D e duas imagens 2D (uma correspondente à fase existente na superfície da amostra onde foi realizado o varrimento e a outra corresponde à topografia da superfície da amostra). Esta técnica também foi realizada na superfície do TCO e do silício. A figura 6.19 apresenta uma fotografia do sistema de AFM utilizado neste trabalho.



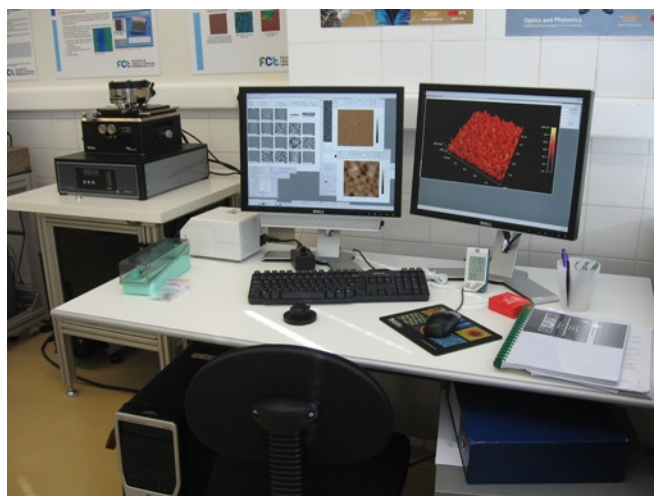


Figura 6.19 – Sistema de AFM situado no CENIMAT.

## 6.5 Células solares semi-transparentes

Para a produção das células semi-transparentes foi necessário em primeiro lugar definir um padrão ou uma geometria desejada. Para tal foram desenhadas máscaras com o padrão pretendido que são depois transferidas para as células através de técnicas fotolitográficas. A erosão química do alumínio e a erosão seca da junção de silício é depois realizada para retirar a parte não desejada, ficando sobre o substrato apenas a célula com a forma pré-definida. As etapas da fotolitografia, erosão seca e erosão química serão explicadas em detalhe no capítulo seguinte.

Na figura 6.20, apresenta-se uma fotografia de uma das células solares semi-transparentes produzidas durante este trabalho.





Figura 6.20 - Célula solar semi-transparente de silício amorfo produzida neste trabalho (dimensão 10cmx10cm).

#### 6.5.1 Padrões das máscaras

Inicialmente desenharam-se diversas geometrias para as células semi-transparentes, utilizando o software *CorelDraw*. Começou por estudar-se padrões que apresentassem uma transmitância especular de pelo menos 50% em células de dimensão 4cmx4cm. A figura 6.21 apresenta as imagens dos padrões/geometrias desenhados.

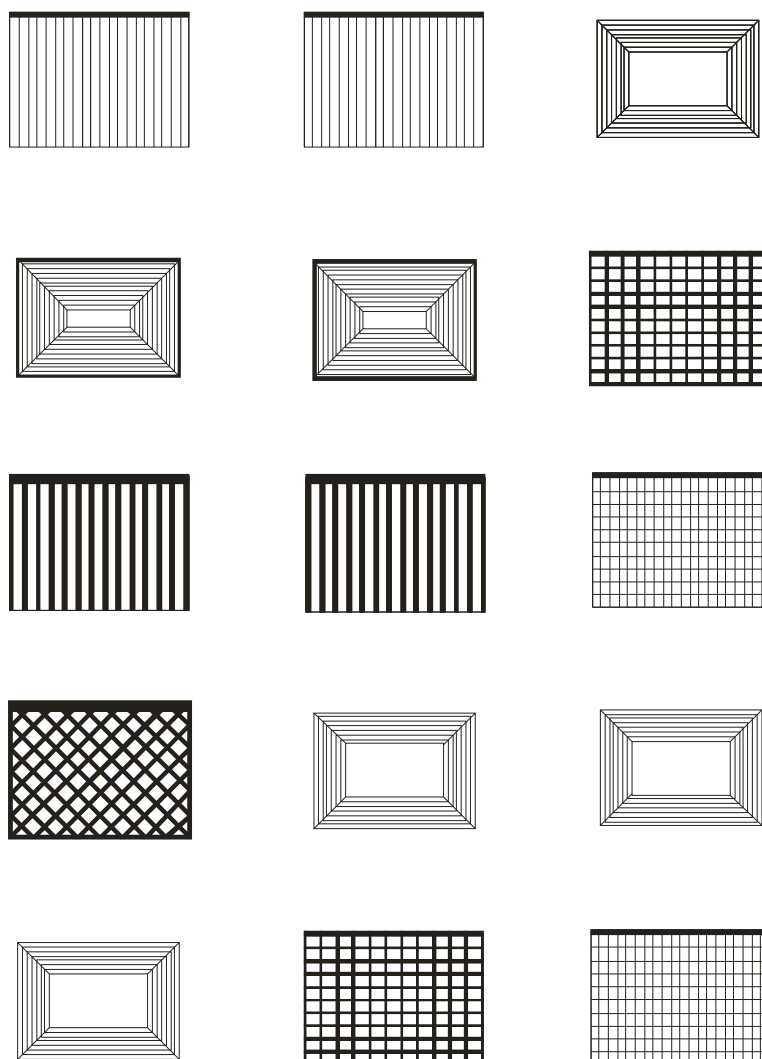


Figura 6.21 - Padrões estudados para a realização de células solares semi-transparentes de dimensão 4cmx4cm.

Após produzir células solares semi-transparentes de dimensão 4cmx4cm e de se ter escolhido a melhor geometria, aumentou-se a área das células. A figura 6.22 apresenta as imagens das geometrias desenhadas e estudadas para células solares de dimensão 10cmx10cm.

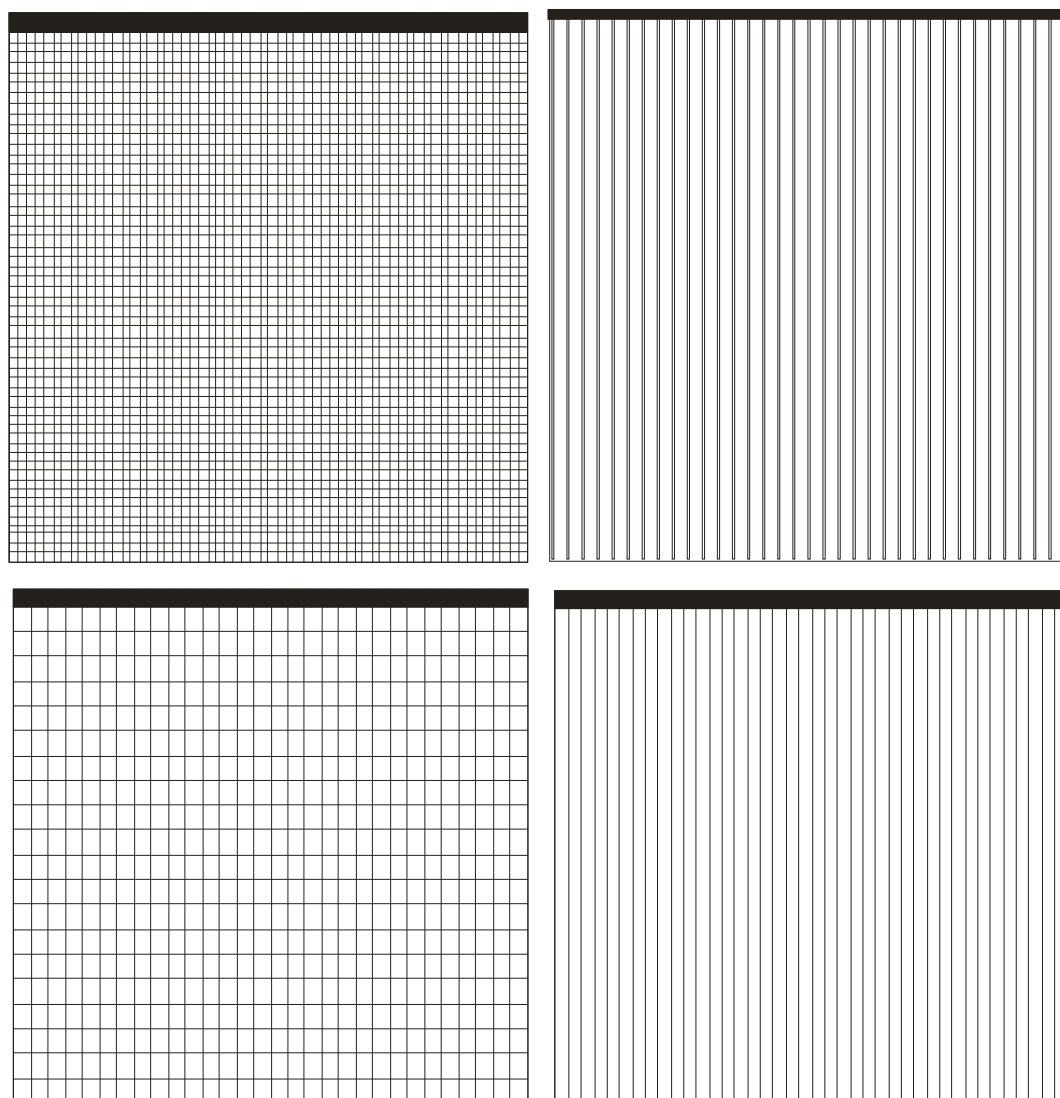


Figura 6.22 - Padrões estudados/escolhidos para a realização de células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm.

#### 6.5.1.1 Padrões realizados

Obtidas as máscaras, procedeu-se então à sua aplicação na realização das primeiras células solares semi-transparentes.

O cálculo da transmitância para as células foi efectuado dividindo o valor medido da radiação que passa através dos diversos padrões pelo valor medido da radiação sem padrão.

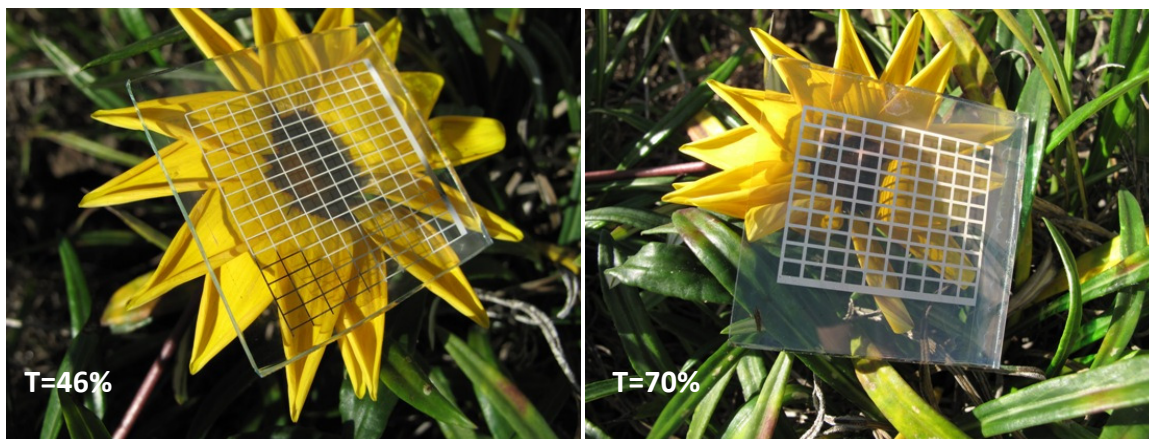
Os valores de radiação foram lidos através de um radiómetro da *Internacional Light*, modelo IL 1700.

A figura 6.23 mostra fotografias da realização das medidas de transmitâncias. Antes de qualquer medida foi tirada uma curva de calibração do sistema, de modo a normalizar a potência fornecida pelas lâmpadas do equipamento.



Figura 6.23 - Simulador solar utilizado na medida de transmitância das células semi-transparentes; em ambas as fotografias é visível o sensor do radiômetro para obter o valor da radiação das lâmpadas.

A figura 6.24 apresenta fotografias de células solares de dimensão 4cmx4cm produzidas com diferentes padrões dos padrões realizados nas células solares semi-transparentes. Nas fotos está também indicado o valor de transmitância médio obtido para cada um desses padrões.





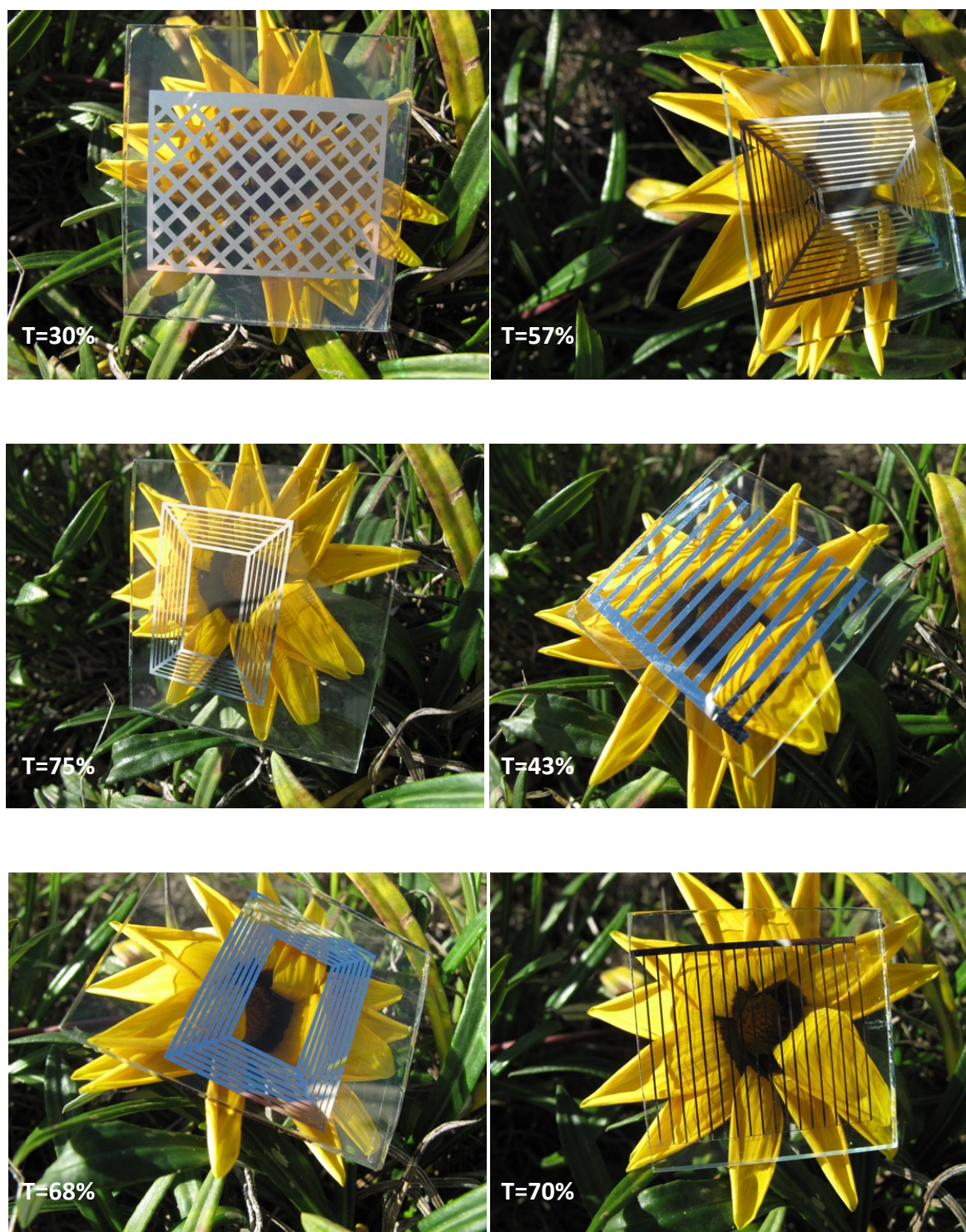


Figura 6.24 - Padrões realizados nas células solares de dimensão 4cmx4cm e respectivas transmitâncias.

Na figura 6.25, apresentam-se fotografias dos padrões realizados nas células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm e respectivos valores de transmitância.



Figura 6.25 - Padrões realizados nas células solares de dimensão 10cmx10cm e respectivos valores de transmitância.

#### 6.5.1.2 Padrões escolhidos

Com os padrões realizados, constatou-se que as geometrias em que não se aproveita a parte central da célula solar, não seriam uma boa escolha. Em áreas pequenas a deposição da estrutura pin é mais uniforme no centro e portanto o dispositivo fotovoltaico tem um melhor desempenho e com essas máscaras essa área não seria aproveitada. Outros critérios de escolha foram a transmitância das células semi-transparentes e a corrente produzida por estas. Padrões com traços muito finos originam uma área pequena de célula solar e portanto valores baixos de energia produzida.

Sendo assim, de todas as geometrias realizadas, foram escolhidas as que apresentam uma melhor relação transmitância/produção de energia eléctrica. Na figura 6.26 apresentam-se esses padrões para as células solares semi-transparentes de dimensão 4cmx4cm.



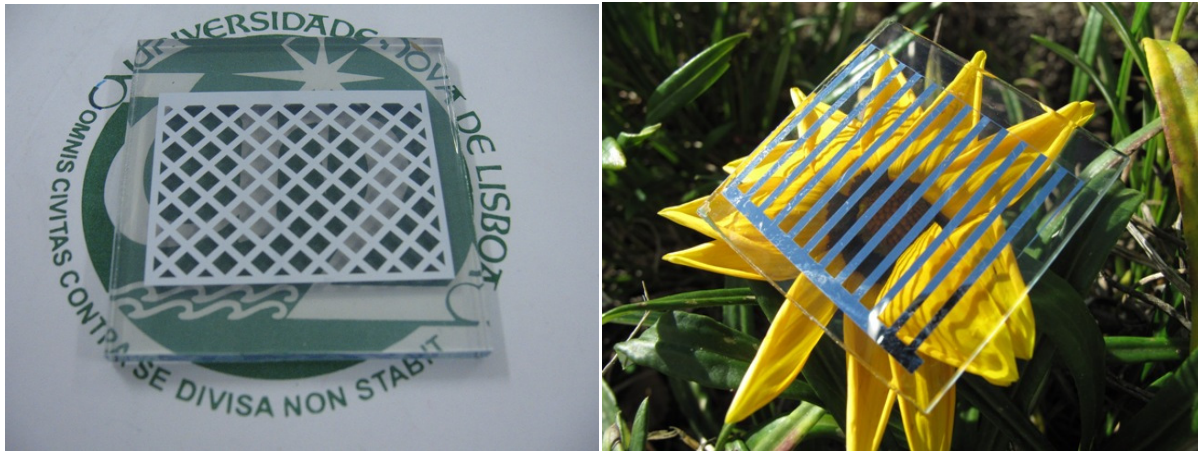


Figura 6.26 - Padrões escolhidos das células solares semi-transparentes de dimensão 4cmx4cm.

Na figura 6.27 mostram-se os padrões escolhidos para as células solares de dimensão 10cmx10cm.



Figura 6.27 - Padrões escolhidos das células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm.

## 6.6 Etapas de processamento

Como foi referido anteriormente, para se obterem as células solares semi-transparentes é necessário definir o padrão desejado. Existem diversas técnicas para transferir esse padrão para a célula tais como: laser, máscaras mecânicas ou processos fotolitográficos.

Neste trabalho foi usada a técnica de fotolitografia para definir nas células os padrões apresentados, posteriormente foi efectuada erosão química para remover o alumínio e erosão seca para remover o semiconductor. Com estas etapas que serão explicadas em detalhe nos capítulos seguintes, obtêm-se as células solares semi-transparentes.

### 6.6.1 Fotolitografia

A fotolitografia é o processo que permite transferir um padrão microscópico para uma superfície a partir de uma máscara, através da incidência de radiação ultra-violeta, que incide numa substância fotossensível (fotoresiste).

Num processo litográfico começa-se por revestir a superfície com uma camada de fotoresiste, que é um material polimérico sensível à luz, com a ajuda de um *spinner*.

O processo é realizado num local iluminado com luz amarela, onde os comprimentos de onda inferiores a 500nm são filtrados de forma a não interagirem com o fotoresiste. O equipamento de aplicação e espalhamento do fotoresiste é o *spinner* no qual é colocada o substrato, cuja fixação é efectuada por vácuo. Com o auxílio de uma pipeta é colocada uma quantidade de fotoresiste que vai ser espalhado uniformemente através de um movimento de rotação a elevada velocidade. Esta técnica permite uma boa aderência do fotoresiste e uniformidade ao longo da superfície. O substrato é posteriormente colocado num prato de aquecimento a uma temperatura de 110 °C durante 1min e 15s de forma a secar o fotoresiste.

Existem dois tipos de fotoresiste que se podem usar, os positivos e os negativos. Nos fotoresiste positivos (utilizado neste trabalho), o padrão exibido, após a exposição e revelação, é igual ao padrão da máscara. Isto acontece porque, quando exposto à luz, as ligações entre as cadeias poliméricas são desfeitas originando um polímero de menor peso molecular e mais solúvel e assim aquando da revelação, as áreas expostas à radiação UV são removidas.

A figura 6.28 apresenta um esquema ilustrativo do processo fotolitográfico usando os dois tipos de fotoresiste.



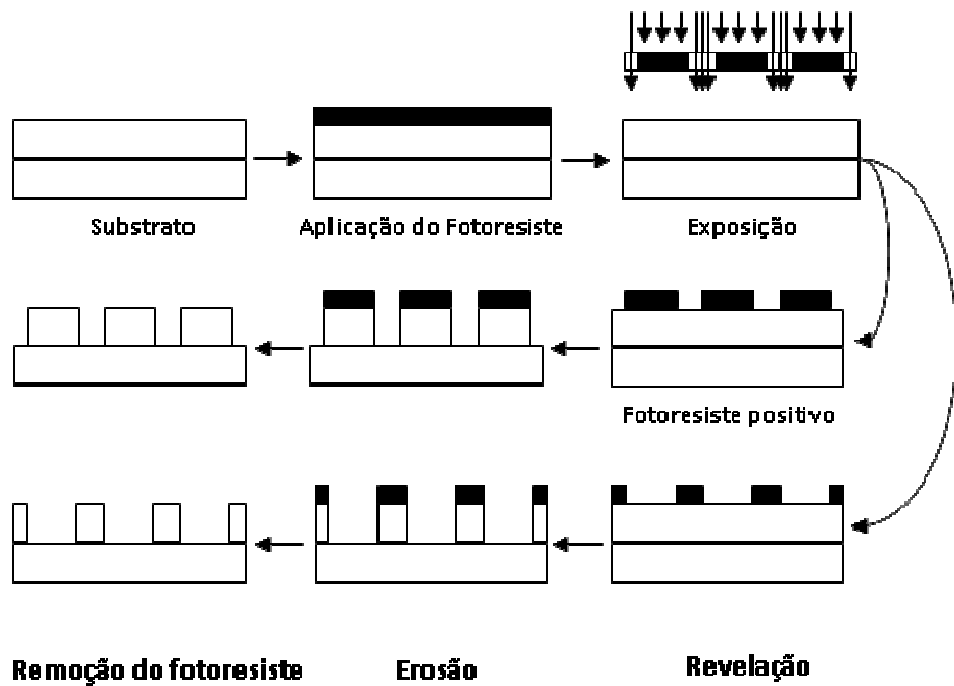


Figura 6.28 - Ilustração do processo de fotolitografia no fotoresiste positivo e negativo.

Nos fotoresiste negativos as zonas removidas são as zonas não iluminadas pois quando exposto à radiação UV forma ligações cruzadas (reticulação), o que diminui a solubilidade.

O sistema utilizado na fotolitografia na produção das células solares semi-transparentes foi o alinhador de máscaras modelo *Karl Suss* (figura 6.29). Este aparelho permite alinhar a máscara com a célula e expor o fotoresiste à radiação ultra violeta. O alinhamento foi feito em modo de proximidade e a radiação UV mantida durante 12 segundos.

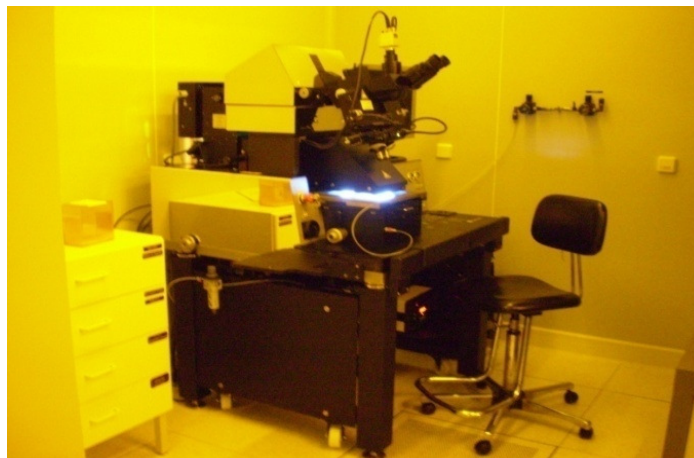


Figura 6.29 - Alinhador de máscaras utilizado no processo de produção das células solares semi-transparentes.

A revelação é a etapa seguinte e consiste em mergulhar o substrato no solvente que é uma mistura de NaOH e KOH, designado de revelador. O revelador vai dissolver as zonas do fotoresiste expostas à radiação UV, não afectando as zonas não expostas. Assim o padrão da máscara fica impresso no substrato.

### 6.6.2 Erosão seca e húmida

Quando o substrato é a célula solar totalmente metalizada, após o padrão estar definido, mergulha-se a célula numa solução química de ataque do alumínio que irá removê-lo das zonas não protegidas pelo fotoresiste.

A erosão húmida consiste na dissolução do material num solvente líquido sem nenhuma alteração na natureza química das espécies dissolvidas. A solução utilizada para a erosão húmida do alumínio das células solares é uma solução constituída por 65%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 6%  $\text{HNO}_3$ : 29%  $\text{H}_2\text{O}$ , onde o substrato é mergulhado nesta durante 2 minutos. Na figura 6.30 apresenta-se uma fotografia de uma célula solar semi-transparente de dimensão 4cmx4cm após erosão do metal.

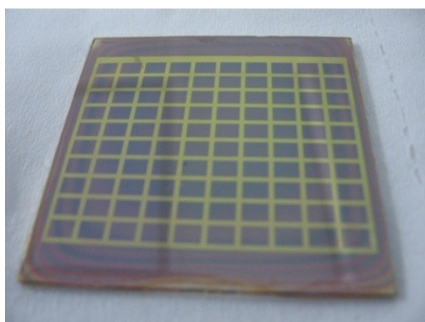


Figura 6.30 - Célula solar semi-transparente após a erosão húmida do alumínio.

Posteriormente é utilizada acetona para remover o fotoresiste que se encontrava a proteger as zonas do alumínio necessárias para fazer o padrão. Por fim é feita uma lavagem com água ultra-pura e uma secagem com jacto de azoto. Nesta fase do processo, a célula solar semi-transparente já tem o padrão definido no metal, mas ainda se encontra semicondutor em toda área, como se pode verificar na figura 6.30.

Também se pode efectuar a fotolitografia na célula solar sem o contacto posterior (metal), utilizando a máscara contrária – máscara negativa. É então depositado o metal e quando mergulhada a célula em acetona, solvente do fotoresiste, o metal é rapidamente

removido das zonas em que estava fotoresiste, formando o padrão. Este processo de erosão por via húmida através do uso da acetona designa-se por lift off.

A última etapa na realização das células solares semi-transparentes é a remoção do silício das zonas onde foi removido o alumínio.

O processo de erosão seca, também denominado erosão por plasma, consiste na remoção selectiva do silício depositado na etapa de PECVD. Esta técnica permite uma elevada anisotropia no ataque à superfície o que implica uma elevada precisão da transferência de padrão da máscara utilizada na etapa anterior de fotolitografia. Na figura 6.31 apresenta-se a fotografia de uma célula solar semi-transparente de dimensão 4cmx4cm após a erosão seca do silício e posterior remoção do fotoresiste com acetona.

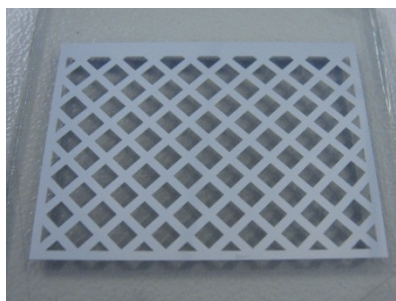


Figura 6.31 - Célula solar semi-transparente após a erosão seca do silício.

A técnica de erosão seca consiste na introdução de um gás de erosão dentro duma câmara em vácuo secundário seguido da ionização do gás por plasma de rádio frequência que ocorre entre dois eléctrodos existentes na câmara de processo. O substrato é colocado entre os eléctrodos.

O gás de erosão utilizado foi o  $\text{SF}_6$  sendo o flúor o elemento responsável pela remoção do silício através da formação de  $\text{SiF}_4$ . As espécies neutras derivadas da decomposição do gás vão reagir com a superfície do filme, formando compostos voláteis que são removidos da câmara através dos sistemas de bombeamento de vácuo. O sistema utilizado na erosão seca neste trabalho apresenta-se na figura 6.32.



Figura 6.32 - Sistema de *dry etching* utilizado na produção das células solares semi-transparentes, situado na câmara limpa do CEMOP.

As condições de realização da erosão seca apresentam-se na tabela seguinte:

Tabela 6.5 - Parâmetros e condições utilizadas na erosão seca do silício.

PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO	VALORES
Pressão inicial (mbar)	$1 \times 10^{-6}$ - $5 \times 10^{-5}$
Pressão de deposição (mtorr)	6 - 8
Potência aplicada (W)	15 - 25
Potência reflexa (W)	2 - 6
Fluxo de $\text{SF}_6$ (sccm)	8 - 12

### Recozimento

O recozimento dos contactos metálicos é um tratamento térmico. O objectivo do recozimento é aumentar a aderência do alumínio à base de silício e obter contactos eléctricos (óhmicos).

Após a metalização, a interface entre o alumínio e o silício, é uma junção metal-semicondutor, designada de dispositivo *Schottky*. Como as funções de trabalho destes dois materiais são diferentes, forma-se uma barreira de potencial que produz um contacto rectificador, cujo comportamento eléctrico corresponde a um díodo.

Neste trabalho, foi depositada uma fina espessura de prata (cerca de 300Å) antes de depositar o restante de alumínio (cerca de 2700Å). A quantidade de prata a ser utilizada é sempre a mínima possível devido ao seu custo ser elevado.

Durante o recozimento, há interligação da prata com o silício e o alumínio. A existência da prata é fundamental, porque para além de esta ajudar a diminuir as perdas ópticas, quando se faz o recozimento ela serve como difusor, baixando a diferença de potencial entre o silício e o alumínio. Os recozimentos efectuados nas células solares ao longo deste trabalho realizaram-se num prato de aquecimento durante 30 minutos a 150 °C, à pressão atmosférica.

## 7 Resultados

Ao longo deste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho, nomeadamente, as células solares semi-transparentes realizadas e os seus parâmetros característicos.

### 7.1 Estrutura das células solares semi-transparentes

Como já foi abordado, as células solares produzidas ao longo deste trabalho prático são constituídas de acordo com a estrutura da figura seguinte:

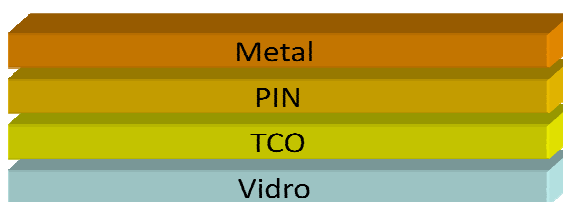


Figura 7.1 - Constituição das células solares produzidas ao longo deste trabalho prático.

#### 7.1.1 Contacto frontal e posterior

##### Contacto frontal

A primeira camada depositada no vidro para a produção das células solares é óxido condutor transparente (TCO) como contacto frontal.

O material utilizado foi o óxido de zinco dopado com gálio (GZO) e foi depositado por sputtering nas condições descritas no capítulo 6.2.

Foi realizado um breve estudo ao TCO, efectuando diversas deposições onde se variaram parâmetros tais como a pressão inicial, fluxo de Árgon, pressão de deposição, potência aplicada e tempo de deposição, de modo a obter-se um TCO com elevadas transmitância ( $> 70\%$ ) e baixa resistividade ( $< 20\Omega\cdot\text{cm}$ )

A espessura do filme medido, através da técnica de perfilometria, apresenta um valor médio de  $7500\text{\AA}$ .

A medida de transmitância especular ( $T_e$ ) foi efectuada para uma gama de comprimentos de onda entre os 300nm e os 2500nm. A figura 7.1 apresenta o gráfico da curva da transmitância especular para o GZO utilizado na produção das células solares.

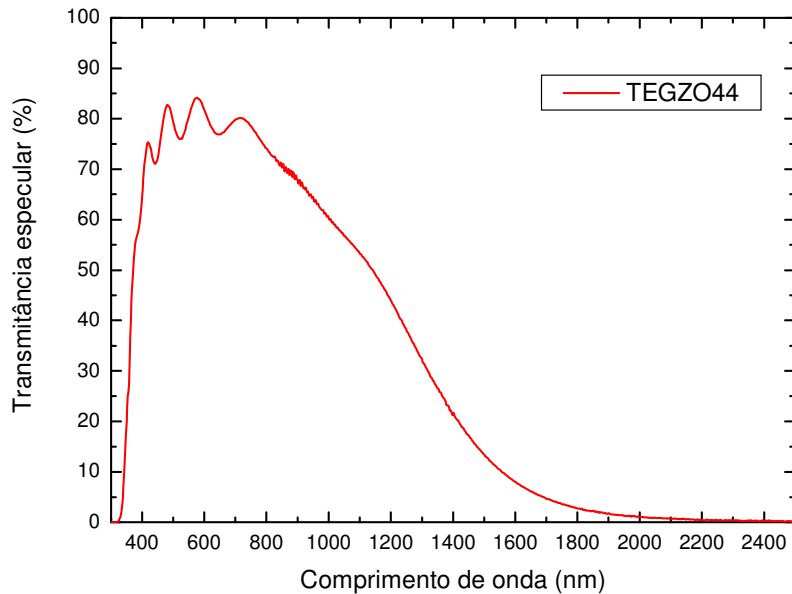


Figura 7.2 - Gráfico da transmitância especular para o GZO utilizado ao longo deste trabalho prático.

O GZO apresenta uma transmitância média superior a 75% no intervalo entre os 500nm e os 800nm.

Observa-se ainda que este GZO absorve a radiação no infravermelho para comprimentos de onda acima dos 1500nm.

A figura 7.3 mostra as curvas da transmitância total e da reflectância do mesmo GZO. A gama de comprimentos de onda situa-se entre os 400nm e os 800nm devido ao limite da esfera integradora utilizada.

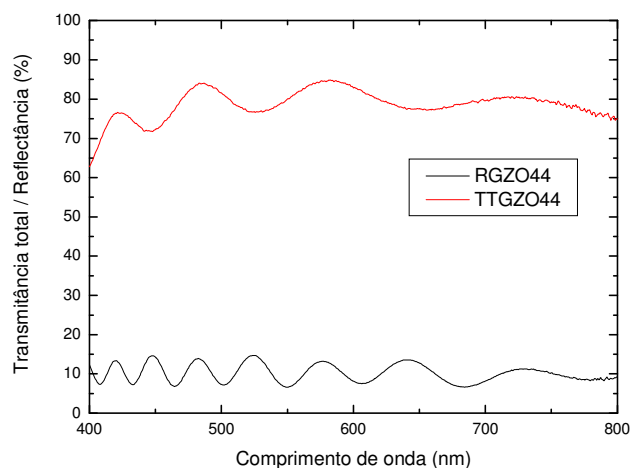


Figura 7.3 - Gráfico da transmitância total e reflectância do GZO utilizado ao longo deste trabalho prático.

O gráfico mostra que a reflectância média do GZO é cerca de 10% e o valor médio da transmitância total é de cerca de 80% para a gama dos 500nm -800nm e decresce para 70% aos 400nm.

Sabendo a transmitância e a reflectância, a absorvância da amostra determinou-se pela seguinte expressão:

$$\text{Absorvância (A) + Reflectância (R) + Transmitância (Tt) = 1}$$

$$A + R + Tt = 1 \leftrightarrow A = 1 - R - Tt$$

Na figura 7.4 mostra-se a curva da absorvância para o GZO.

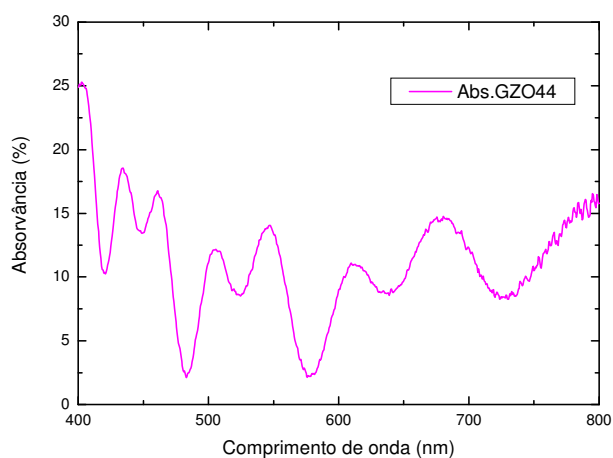


Figura 7.4 - Gráfico da absorvância do GZO utilizado.



No caso das células solares a texturização do TCO é importante porque permite incrementar a luz solar absorvida.

O factor de haze (H) dá uma ideia da texturização do TCO e pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$H = T_d / T_t$$

em que a  $T_d$  é a transmitância difusa ( $T_d = T_t - T_e$ )

A variação espectral do Haze calculado para o TCO usado está representada na figura 7.5.

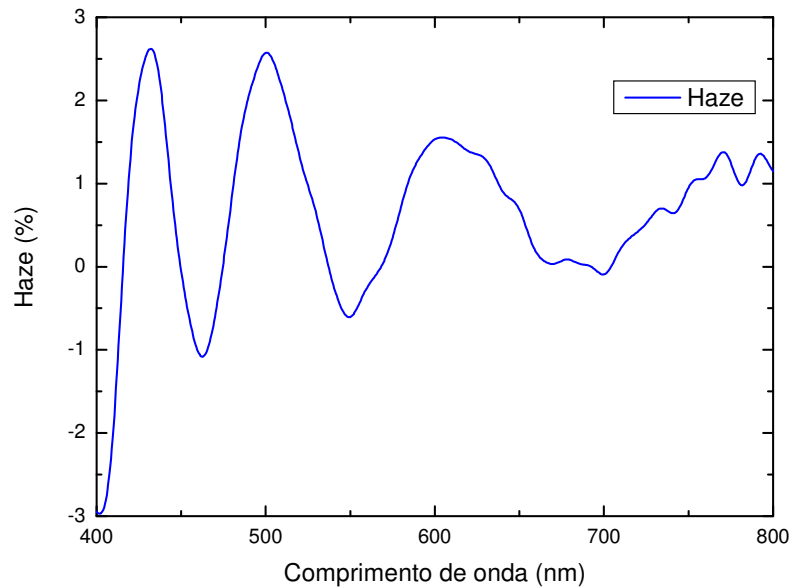


Figura 7.5 - Gráfico da variação do factor de Haze em função do comprimento de onda.

Neste caso, o factor de Haze apresenta um valor médio de 1% para os comprimentos de onda entre os 400nm e os 800nm. De realçar também que os valores negativos que se apresentam no gráfico estão associados com erros experimentais. Esses erros são devidos essencialmente à medida da transmitância total, realizada com a esfera integradora onde pequenas manchas ou pequenas imperfeições nas pastilhas de sulfureto de bário podem introduzir erros, sobretudo quando a variação entre a  $T_e$  e a  $T_t$  é pequena.

Através das medidas de espectroscopia do visível é possível também determinar o hiato óptico do TCO. O hiato óptico  $E_{op}$  pode ser calculado através da equação:

$$(\alpha h\nu)^m = B(h\nu - E_{op}) \quad [7.1]$$

em que  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da radiação incidente,  $B$  é uma constante de proporcionalidade,  $m$  toma o valor 2 para o hiato indirecto do GZO e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção. Este, pode ser determinado considerando que:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad [7.2]$$

em que  $d$  é a espessura da amostra.

O gráfico da figura 7.6 mostra a variação de  $(\alpha h\nu)^2$  em função de  $h\nu$  para a amostra de TCO estudada, com a respectiva regressão linear para o cálculo de  $E_{op}$  (3,78eV para a amostra apresentada).

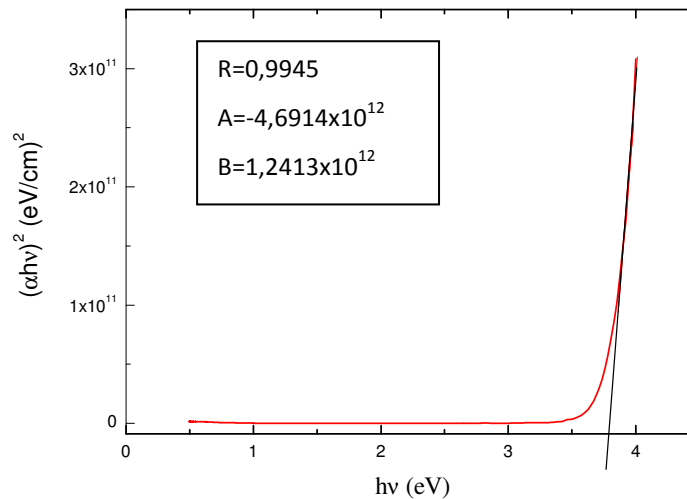


Figura 7.6 - Gráfico do cálculo do hiato óptico do GZO utilizado ao longo deste trabalho prático.

A resistência folha ( $R_s$ ), resistividade ( $\rho$ ), mobilidade ( $\mu$ ) e concentração de portadores ( $n_0$ ) foram determinados através de medidas de efeito de Hall. A tabela 7.1 apresenta os resultados obtidos em várias amostras analisadas.

Tabela 7.1 - Medidas de efeito de Hall para as várias amostras de GZO utilizado na produção das células solares neste projecto.

Amostra	Resistividade		Hall		Concentração de portadores	
	$R_s (\Omega/\square)$	$\rho (\Omega.cm)$	$\mu_H (m^2/Vs)$	$\mu (cm^2/Vs)$	$n_s (cm^{-2})$	$N (cm^{-3})$
<b>GZO 441</b>	10,5	0,00143	-0,0104	9,94	(-) $6,01 \times 10^{16}$	(-) $4,40 \times 10^{20}$
<b>GZO 442</b>	10,1	0,00138	-0,0093	9,23	(-) $6,69 \times 10^{16}$	(-) $4,90 \times 10^{20}$
<b>GZO 443</b>	10,8	0,00139	-0,0103	9,93	(-) $6,06 \times 10^{16}$	(-) $4,69 \times 10^{20}$
<b>GZO 444</b>	10,5	0,00142	-0,0107	9,52	(-) $6,14 \times 10^{16}$	(-) $4,47 \times 10^{20}$

O GZO apresenta um valor médio de  $10,48 \Omega/\square \pm 0,28$  para a resistência folha, a mobilidade média é de  $\mu = 9,65 cm^2/Vs \pm 0,34$  e a concentração de portadores é de  $n_0 = (-) 4,61 \times 10^{20} \pm 2,26 \times 10^{19} cm^{-3}$ .

A figura 7.7 mostra a fotografia obtida por microscopia electrónica de varrimento (SEM) da morfologia superficial TCO.

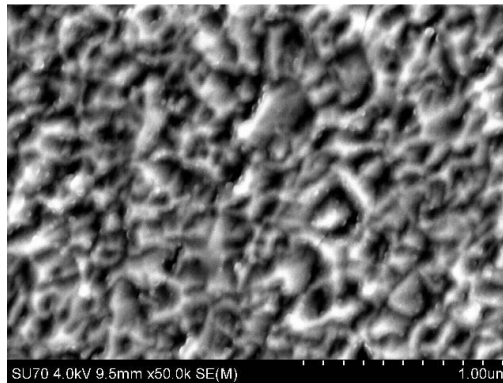


Figura 7.7 - Imagem da morfologia do TCO obtida por microscopia electrónica de varrimento.

A morfologia da superfície da película de GZO é rugosa, aparentando uma estrutura policristalina [61].

A figura 7.8 apresenta a imagem 3D obtida por AFM num varrimento de  $5\mu m$  de um GZO com características eléctricas semelhantes e cerca de metade de espessura do GZO cuja imagem de SEM se mostra na figura 7.7.

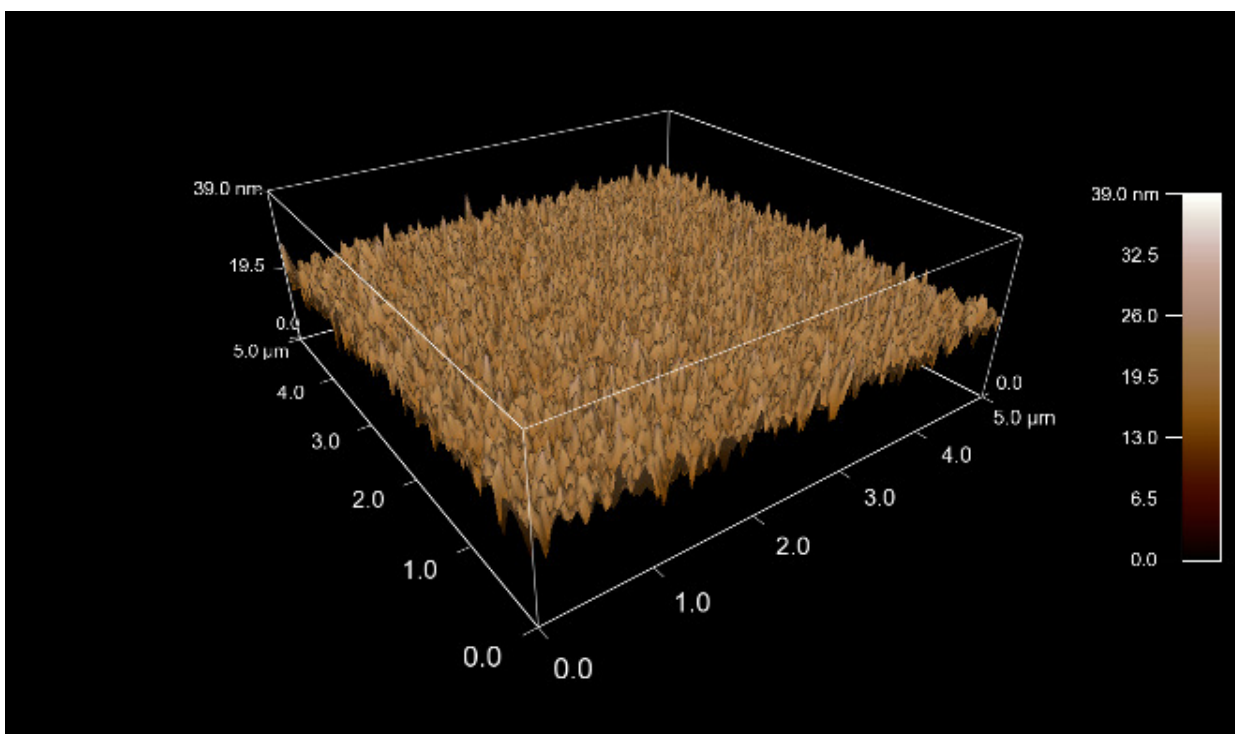


Figura 7.8 - Imagem 3D da superfície do TCO num varrimento de 5μm obtida por AFM.

Na figura 7.9 mostram-se as imagens 2D da topografia da superfície do TCO e das fases existentes ao longo da zona de varrimento 5μm.

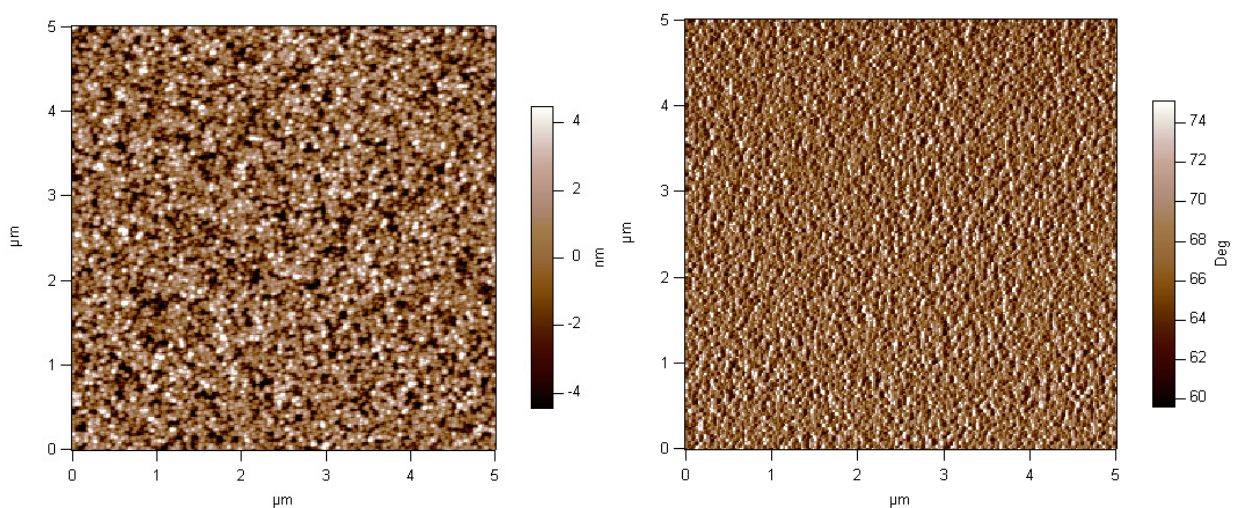


Figura 7.9 – Esquerda) Imagem morfológica da superfície do TCO; direita) Imagem do traçado de fase existente no TCO.

De acordo com os parâmetros fornecidos pelo programa usado no AFM, a rugosidade média do GZO é de cerca de 2.205 nm. Portanto é um filme muito pouco rugoso.

A imagem da morfologia mostra que a amostra de TCO é muito uniforme e possui grão muito pequeno. Por outro lado a imagem da fase mostra que a composição do material é uniforme por não existirem zonas de diferente tonalidade. Isto é, não existe variação significativa na fase.

### Contacto posterior

Como contacto posterior nas células solares semi-transparentes foi utilizado alumínio, devido ao seu baixo custo, depositado por canhão de electrões com cerca de  $2000\text{\AA}$ . Nas células teste foi depositado uma camada fina de prata ( $300\text{\AA}$ ) com a finalidade de aumentar a eficiência da célula solar, precedendo a camada de alumínio ( $1700\text{\AA}$ ).

A figura 7.10 mostra uma imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento (SEM) da morfologia superficial do alumínio.

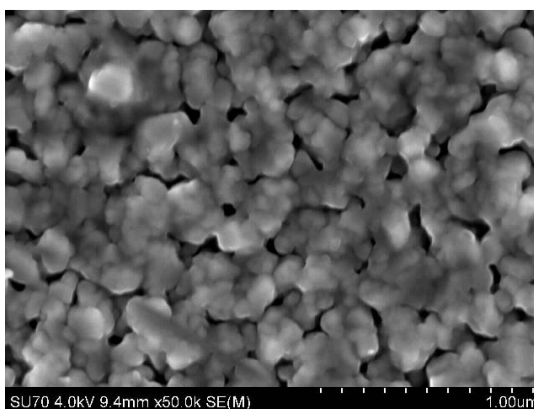


Figura 7.10 - Imagem da morfologia do alumínio obtida por microscopia electrónica de varrimento.

A imagem da figura anterior mostra uma superfície com alguma porosidade e pouco uniforme.

Na figura 7.11 mostra-se a imagem 3D da topografia da superfície do alumínio ao longo de um varrimento de  $5\mu\text{m}$ .

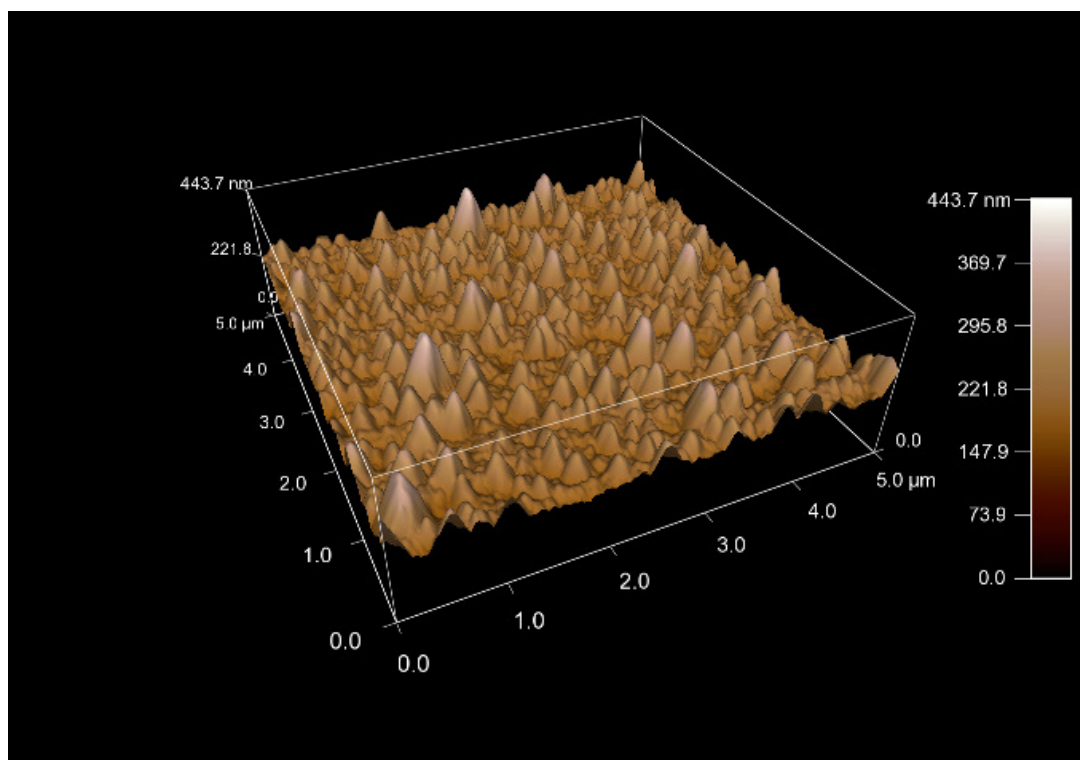


Figura 7.11 - Imagem 3D da superfície do alumínio obtida por AFM.

A imagem 2D relativa à morfologia superficial do alumínio apresenta-se na figura 7.12.

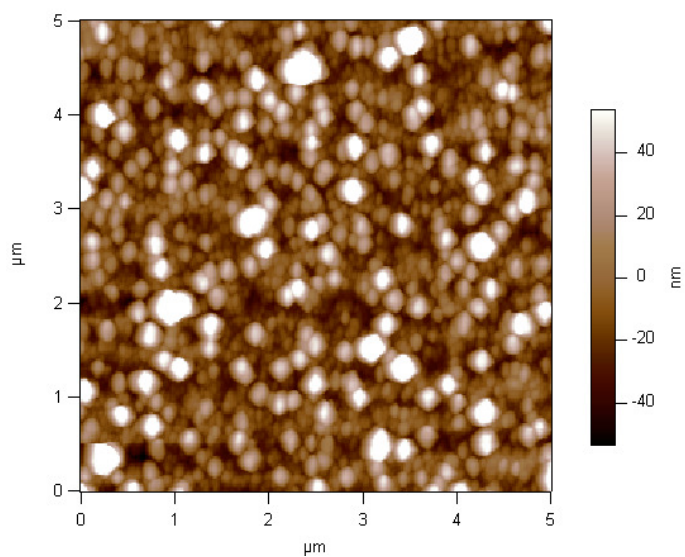


Figura 7.12 – Imagem morfológica da superfície do alumínio num varrimento de 5μm.

A rugosidade média é de 26.552 nm, o que se considera um valor típico para este tipo de filmes depositados por evaporação térmica.

Verifica-se pela imagem da figura 7.12 que existe na superfície do metal depositado uns grãos bastante grandes, tendo os maiores um diâmetro superior a 300nm. Provavelmente será esta a razão da rugosidade média do alumínio ser tão elevada.

A figura 7.13 apresenta a imagem 2D das fases existentes na superfície do alumínio num varrimento de 5 $\mu$ m.

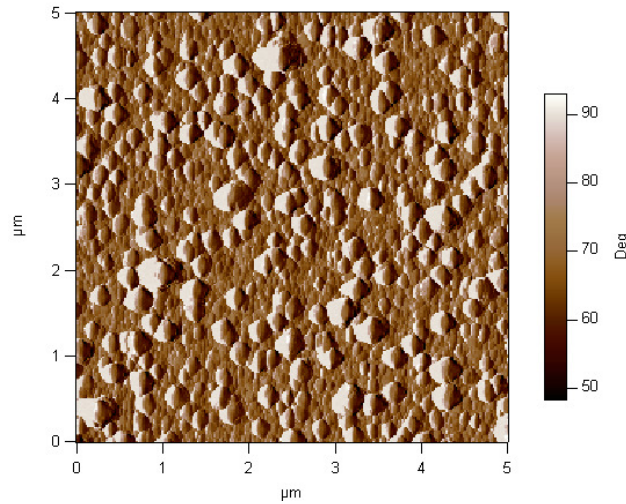


Figura 7.13 – Imagem obtida por AFM do traçado de fases existentes do alumínio.

A imagem da variação da fase, ao longo da área de varrimento, é também indicativa da porosidade do material, revelada pelas zonas mais claras que se observam na imagem.

Foi também medido o potencial de superfície dos contactos utilizados, obtendo-se valores médios da função de trabalho para o Al de  $\phi_{Al}=4.04\pm0.03$  e para prata de  $\phi_{Ag}=4.609\pm0.003$ .

## 7.2 Camadas PIN de silício amorfo/micro-nanocristalino

As junções PIN das células solares foram depositadas de acordo com a “receita” desenvolvida por um antigo doutorando, cujo trabalho de tese de doutoramento consistiu em desenvolver células fotovoltaicas de silício nano - estruturado [11]. Seguindo esta “receita” e de modo a produzir células solares de elevada eficiência, foram introduzidas duas camadas intermédias entre a camada p e a camada intrínseca i. Essas camadas de barreira designadas por  $buffer_1$  ( $b_1$ ) e  $buffer_2$  ( $b_2$ ) têm como finalidade minimizar a diferença entre os hiatos ópticos entre a camada p e a camada intrínseca. A tabela 7.2 apresenta as condições em que foram efectuados os depósitos de cada camada pela técnica de PECVD.

Tabela 7.2 - Condições de deposição da junção  $\text{Pb}_1\text{b}_2\text{IN}$ .

	CAMADA P	BUFFER <sub>1</sub>	BUFFER <sub>2</sub>	CAMADA I	CAMADA N
Temperatura (°C)	200	200	200	200	200
Pressão (mTorr)	0,5 – 0,8	0,5 – 0,8	0,5 – 0,8	1,0 – 1,6	0,5 – 0,8
Potência (W)	12 - 18	12 - 18	12 - 18	25 - 35	12 - 18
Fluxo (sccm)					
3-Metil. D.	9 - 15	-	-	-	-
Mix (Fosfina)	-	-	-	-	10
CH <sub>4</sub>	-	4 - 6	1 - 3	-	-
H <sub>2</sub>	-	80 - 120	80 - 120	80 - 120	-
Silano (SiH <sub>4</sub> )	-	5 - 10	5 - 10	8 - 12	-
Tempo	30'' - 50''	5'' - 10''	10'' - 20''	15' - 20'	2' - 6'

Como se pode verificar (tabela 7.2), na camada intrínseca, a diluição de silano em hidrogénio é tal que se mantém o regime de deposição no qual se obtém o silício nanocristalino como se explica no capítulo 4.4. Para obter a taxa de deposição elevada com esta mistura muito diluída, é necessário utilizar um gerador de rádio frequência de 27,12 MHz.

Grande parte do trabalho laboratorial consistiu em reproduzir as condições de deposição que conduziam à optimização das células estudadas previamente. Tal revelou-se um trabalho árduo, tendo surgido vários problemas que foram resolvidos por “tentativa e erro”. As dificuldades encontradas foram devidas principalmente à manutenção de todo o sistema de deposição desde a desmantelação dos reactores de PECVD e posterior limpeza de todas as peças, passando pela limpeza dos *mass flows* e manutenção de todo o sistema de vácuo incluindo a substituição de uma bomba rotatória. Este trabalho é necessário e imprescindível ao bom funcionamento do sistema de deposição.

Após vários meses de testes conseguiu-se reproduzir alguns desses resultados obtidos anteriormente. Na figura 7.14 apresenta-se a curva característica I-V e resposta espectral das células teste optimizadas.



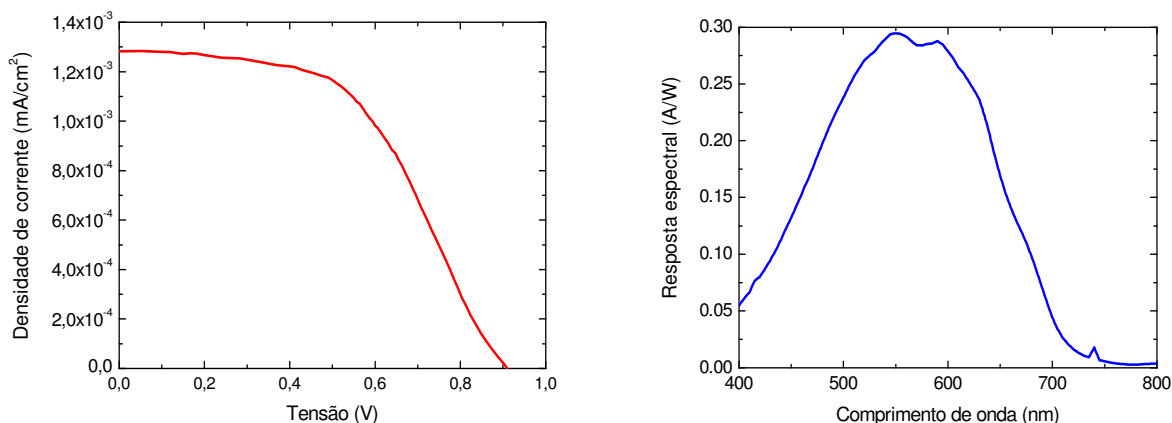


Figura 7.14 - Caracterização das células solares teste optimizadas: esquerda) curva I-V; direita) resposta espectral.

A célula acima caracterizada apresenta os seguintes parâmetros eléctricos: tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de 0,91V, densidade de corrente ( $J_{sc}$ ) de 13,50mA/cm<sup>2</sup>, factor de forma (FF) de 0,53 e uma eficiência ( $\eta$ ) de 8,67%. Relativamente à resposta espectral, a célula apresenta um pico próximo de 0,30 A/W para os comprimentos de onda de 550nm.

Com o problema de reprodutibilidade resolvido, procedeu-se então à produção das células solares semi-transparentes. As células solares semi-transparentes neste trabalho foram produzidas recorrendo a etapas de fotolitografia, erosão húmida e seca. Neste processo o silício fica sujeito a soluções químicas que levam a que este comece a “saltar” e a “descascar” muitas vezes durante estas etapas, originam microburacos ou *pin holes* que provocam micro curto-circuitos nas células e como tal estas ficam inutilizadas. Outro problema que surgiu estava relacionado com a qualidade das máscaras utilizadas na fotolitografia que provocaram inúmeros “buracos” nas diversas camadas. Foi efectuada fotolitografia num filme de TCO e de seguida depositaram-se as restantes camadas da célula solar. Imagens de SEM obtidas nas diferentes camadas estão representadas nas figuras 7.15, 7.16 e 7.17.

A figura 7.15 mostra os buracos provocados no TCO devido às máscaras utilizadas na fotolitografia.

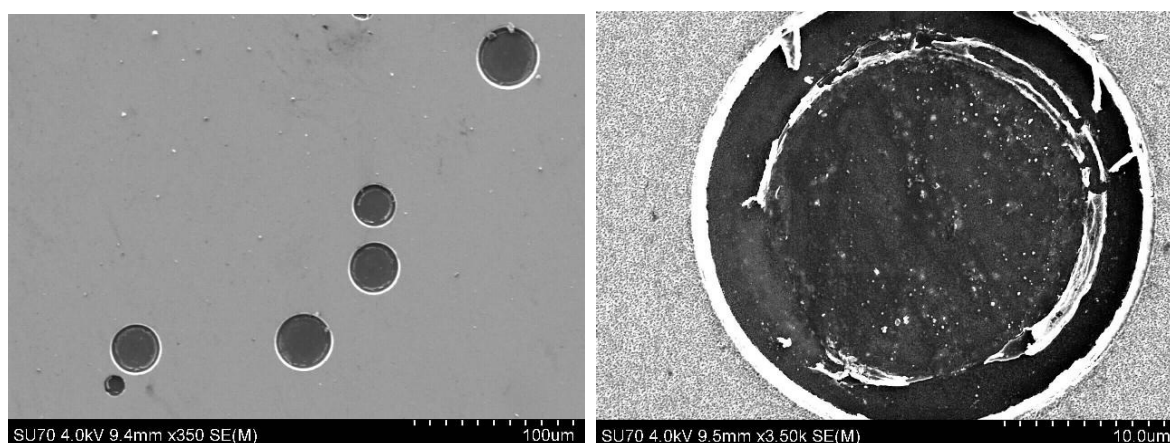


Figura 7.15 - Esquerda) imagem do TCO obtida por SEM após fotolitografia; direita) pormenor de um buraco no TCO.

Na figura 7.16 mostra-se o mesmo tipo de defeitos no TCO com posterior deposição da junção PIN.

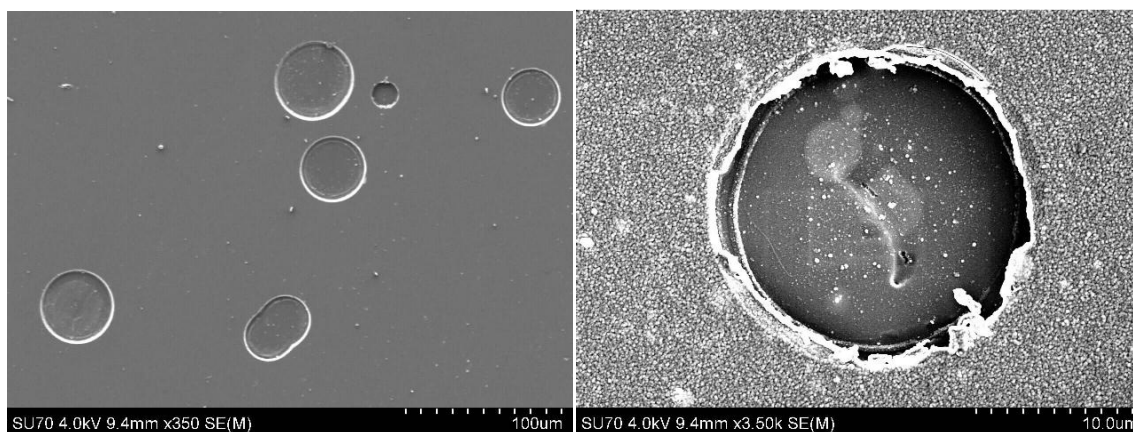


Figura 7.16 - Esquerda) imagem obtida por SEM do TCO com “buracos” cobertos pelo silício; direita) pormenor de um “buraco”.

Verifica-se na imagem da direita da figura 7.16, que o “buraco” existente no filme de TCO foi coberto pelo silício. Constata-se também que na periferia do “buraco”, o filme de silício quebra e parte-se com grande facilidade, pois a espessura do TCO é muito maior que a do silício. Esta situação leva a que quando o TCO fique exposto na região circundante ao “buraco” e com a próxima camada que será o Metal, o contacto entre as camadas seja directo e como tal, o dispositivo fique em curto-circuito. No interior do “buraco”, verifica-se que o silício está a “empolar”.

Na figura 7.17, apresentam-se as imagens obtidas por SEM com os mesmos defeitos, mas agora com a última camada depositada, o alumínio.

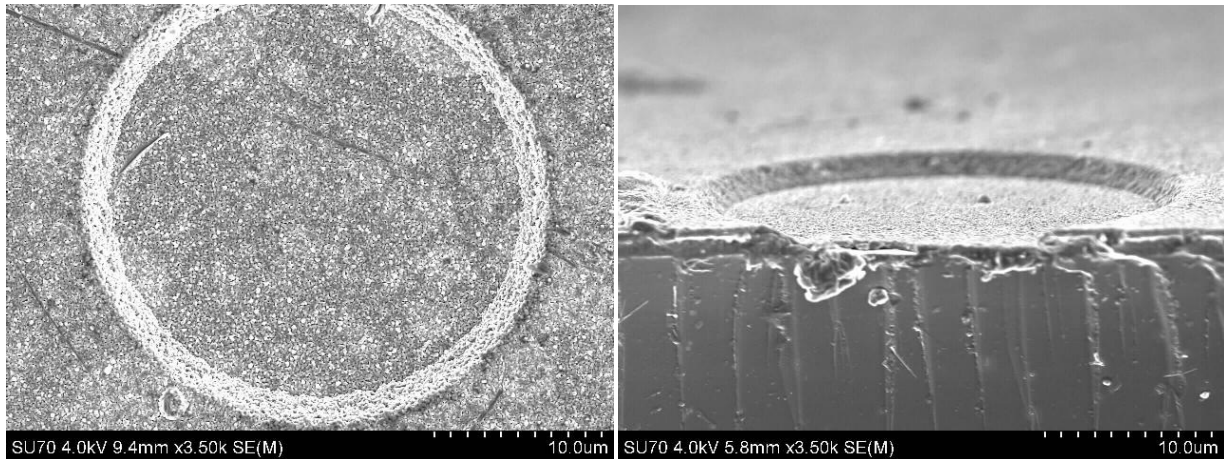


Figura 7.17 - Esquerda) imagem obtida por SEM de um “buraco” no TCO coberto com silício e posteriormente com alumínio; direita) corte transversal do mesmo “buraco”.

É nesta fase, que o alumínio quando cobre toda a célula, na periferia dos “buracos” entra em contacto com o TCO, devido ao degrau formado na fotolitografia.

Na produção das células solares semi-transparentes constatou-se diversas vezes que o dispositivo estava em curto-circuito. Este problema acontecia quando se metalizava a área total da célula, para posteriormente definir os padrões. Realizaram-se várias experiências na tentativa de o eliminar, depositando filmes finos de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) entre a junção PIN e o alumínio.

Realizaram-se deposições de  $\text{SiO}_2$  com diferentes espessuras em diversas células solares. A figura 7.18 apresenta dois desses ensaios, onde cada célula solar de dimensão 4cmx4cm foi dividida em quatro células de menor área com diferentes espessuras de  $\text{SiO}_2$ : 40Å, 60Å, 80Å e 100Å.

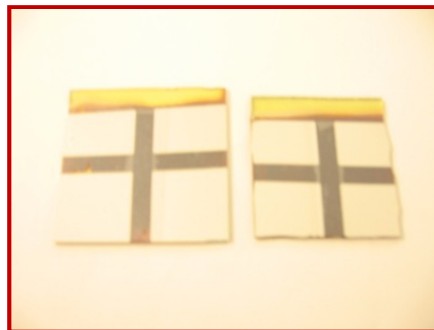


Figura 7.18 - Células solares com diferentes espessuras de  $\text{SiO}_2$  entre a junção PIN e o alumínio.

Após este procedimento, as células foram testadas e verificou-se que os curto-circuitos se mantinham, independentemente das espessuras do intervalo entre 40Å e 100Å.

Na tentativa de resolver esse problema foram realizados diferentes tratamentos em 3 células iguais de dimensão 4cmx4cm,  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$ . Numa das células foi depositado 150Å de  $\text{SiO}_2$  (como havia sido feito anteriormente mas com uma espessura maior), noutra célula foi efectuado um recozimento de 2h a 200°C numa atmosfera com vapor de água e na terceira célula não foi realizada nenhuma experiência.

Efectuados os tratamentos, dividiu-se cada uma das células em duas partes iguais como se ilustra na figura 7.19.

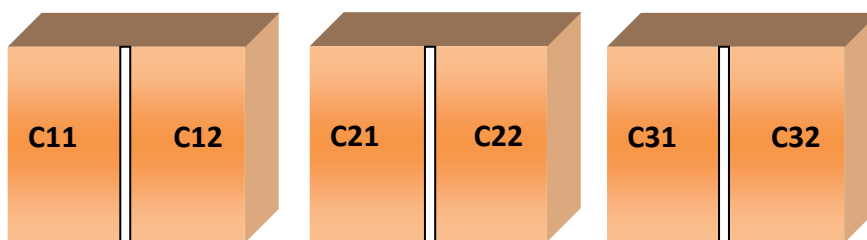


Figura 7.19 - Células solares  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  divididas para posteriores experiências.

Nas células  $C_{11}$ ,  $C_{21}$  e  $C_{31}$  foi depositado metal (alumínio), enquanto nas células  $C_{12}$ ,  $C_{22}$  e  $C_{32}$  foi depositado um TCO - óxido de zinco dopado com índio, como contacto posterior. Não foram obtidos resultados positivos relativamente aos curto-circuitos.

Como nenhuma das soluções anteriores se mostrou eficaz para eliminar os curto-circuitos, tentou-se a produção de células solares com estrutura MIS, isto é, em cima do vidro depositam-se as camadas: metal/ni/ $\text{SiO}_2$ /TCO, onde o  $\text{SiO}_2$  sofre um recozimento ao ar de 2h a 200°C e as camadas n e i têm na totalidade cerca de 4000Å. Os micro-curto-circuitos persistiram.

O modo encontrado para minimizar esta situação foi produzir células solares de a-Si:H, ou seja, diminuir o fluxo de hidrogénio para diminuir a diluição do silano. Deste modo, os filmes depositados apresentam um menor stress residual e portanto aguentam melhor as etapas de erosão húmida e fotolitografia que são necessárias à produção das células solares semi-transparentes neste trabalho.

A tabela 7.3 apresenta as condições de deposição das camadas PIN para a produção das células de silício amorfo hidrogenado.

Tabela 7.3 - Condições de deposição da junção PIN de silício amorfo.

	<b>CAMADA P</b>	<b>CAMADA I</b>	<b>CAMADA N</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	200	200	200
<b>Pressão (mTorr)</b>	0,5 – 0,7	1,0 – 1,4	0,5 – 0,7
<b>Potência (W)</b>	12 - 17	25 - 35	10 - 20
<b>Fluxo (sccm)</b>			
<b>3-Metil. D.</b>	10 - 20	-	-
<b>Mix (Fosfina)</b>	-	-	10 - 20
<b>CH<sub>4</sub></b>	-	-	-
<b>H<sub>2</sub></b>	-	50 - 80	-
<b>Silano (SiH<sub>4</sub>)</b>	-	8 - 12	-
<b>Tempo</b>	30'' - 50''	20' - 35'	2' - 5'

### 7.2.1 Camada p

Após a familiarização com o sistema de PECVD, e antes de iniciar os depósitos de silício amorfo foi realizado um breve estudo das camadas p, n e intrínseca em dois dos reactores que integram o sistema das “três câmaras”. Este estudo foi necessário para determinar as semelhanças/diferenças entre os dois reactores que foram utilizados na produção das células solares neste projecto. As camadas produzidas foram caracterizadas obtendo-se os parâmetros: transmitância, hiato óptico, condutividade e energia de activação.

Nos dois reactores identificados por “Le” e no reactor “So” foram utilizadas exactamente as mesmas condições e parâmetros de deposição. A figura 7.20 mostra o gráfico da transmitância das camadas p produzidas nos reactores “Le” e “So”.

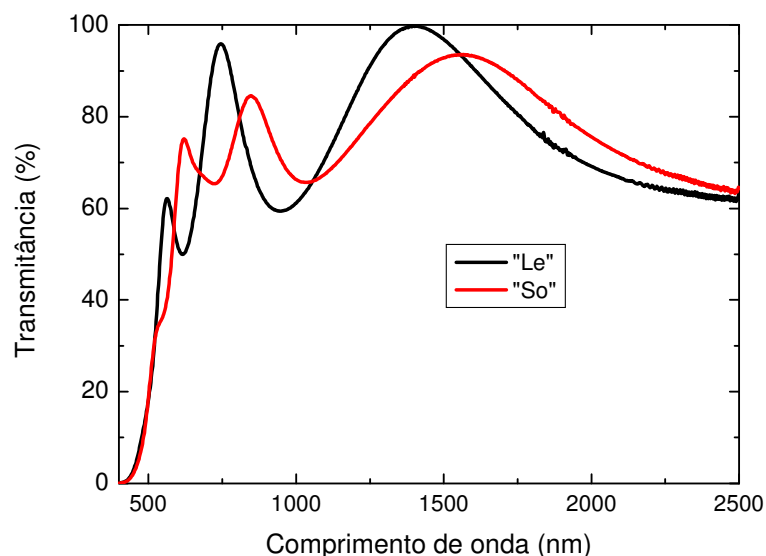


Figura 7.20 - Gráfico da transmitância da camada p nos reactores "Le" e "So".

Após o tratamento dos dados obtidos e representados na figura 7.20 e pelas equações [7.1] e [7.2], obtém-se a variação de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  que está representada na figura 7.21 para as amostras estudadas.

A intersecção da região do gráfico em que há forte absorção com o eixo das abcissas dá o valor do hiato óptico. Neste caso obteve-se  $(2,030 \pm 0,006)$  eV e  $(1,99 \pm 0,01)$  eV para as amostras "So" e "Le", respectivamente. Os valores do hiato óptico obtidos para a camada p dos dois reactores mostram-se nos gráficos da figura 7.21.

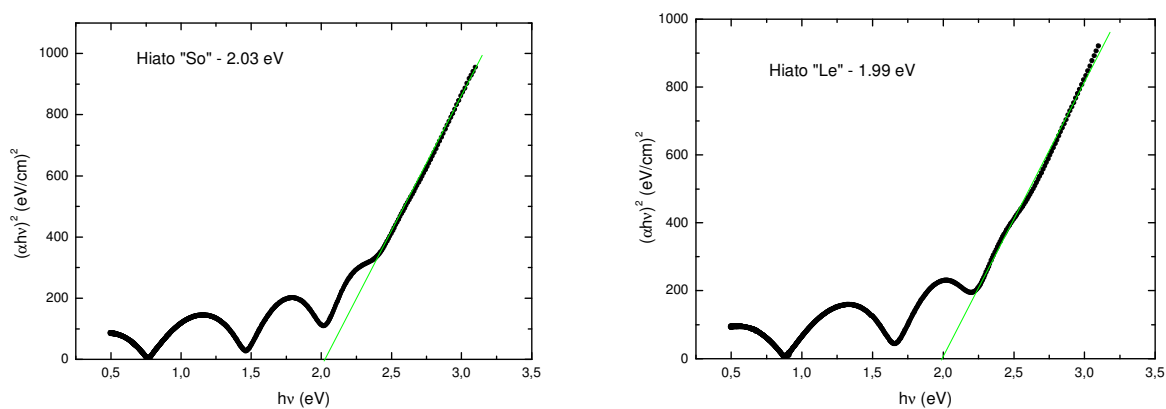


Figura 7.21 - Hiatos ópticos da camada p em cada um dos reactores.

Na figura 7.22 mostra-se o gráfico da variação da condutividade em função da temperatura para a camada p.

Utilizando a equação [6.1]:

$$\sigma \approx \sigma_n = \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right)}$$

e aplicando o logaritmo, obtemos uma correlação com os pontos experimentais, através de uma regressão linear, donde se obtém os valores de  $\sigma$  e de  $\Delta E$  para a amostra estudada.

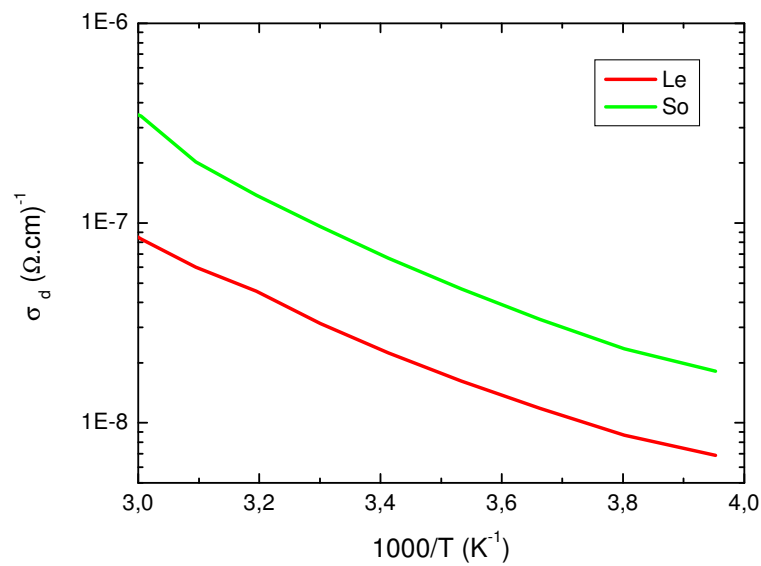


Figura 7.22 - Gráfico da condutividade em função da temperatura para a camada p nos reatores “Le” e “So”.

A condutividade à temperatura ambiente é cerca de  $\sigma = (2,8 \times 10^{-8} \pm 0,2 \times 10^{-8}) (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  e  $\sigma = (1,7 \times 10^{-7} \pm 0,5 \times 10^{-7}) (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , respectivamente para “Le” e “So”, assim como a energia de activação é de  $\Delta E = (0,248 \pm 0,003) \text{ eV}$  e  $\Delta E = (0,254 \pm 0,001) \text{ eV}$ .

### 7.2.2 Camada I

Na camada I fez-se um estudo semelhante, isto é, fez-se a deposição da camada intrínseca nas mesmas condições em ambos os reatores “Le” e “So”. O silício intrínseco depositado é silício amorfo hidrogenado.

O espectro de transmitância especular das camadas intrínsecas produzidas nos reatores “Le” e “So” está representado na figura 7.23.

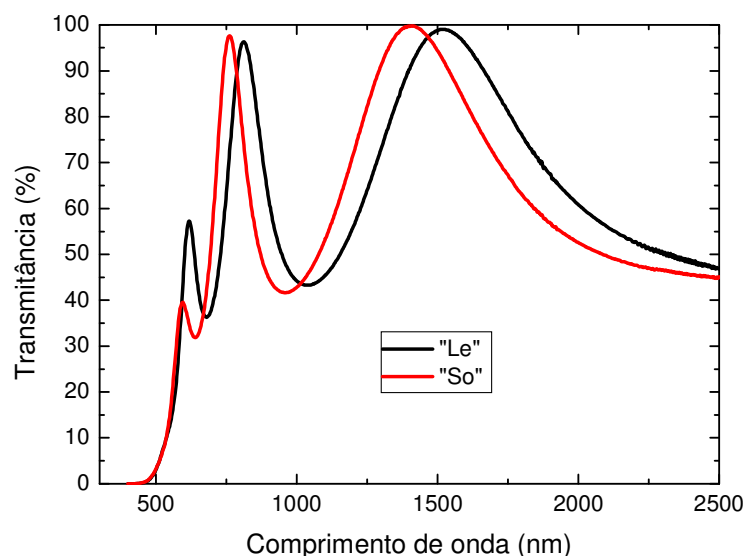


Figura 7.23 - Espectro de transmitância para a camada I produzida nos reactores "Le" e "So".

Na figura 7.24, apresentam-se os gráficos com os valores dos hiatos ópticos para a camada intrínseca nos dois reactores, através da variação de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para as amostras estudadas.

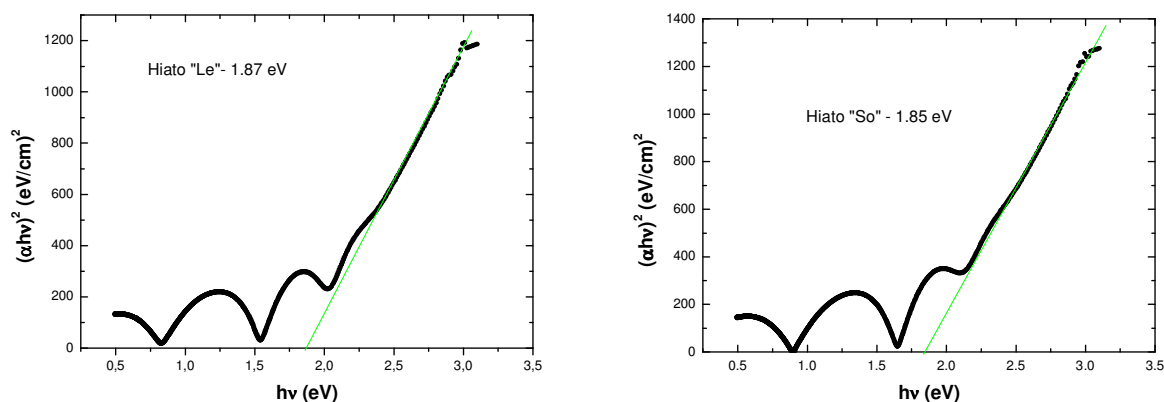


Figura 7.24 - Variação de  $(\alpha h\nu)^2$  com  $h\nu$  para a determinação do Hiato óptico da camada i nos reactores "Le" e "So".

Também nas amostras intrínsecas os resultados de transmitância e  $E_{op}$  são similares nas amostras produzidas nos dois reactores em condições de deposição iguais. Pelo gráfico da transmitância (figura 7.23) pode ainda observar-se que a espessura dos filmes também é



idêntica porque os espectros apresentam o mesmo número de franjas de interferência e a mesma amplitude no valor de transmitância.

O valor do  $E_{op}$  obtido nas duas amostras é também semelhante, sendo  $(1,87 \pm 0,01)$  eV e  $(1,85 \pm 0,02)$  eV respectivamente para as amostras produzidas em “Le” e “So”.

A variação da condutividade em função da temperatura está representada na figura 7.25.

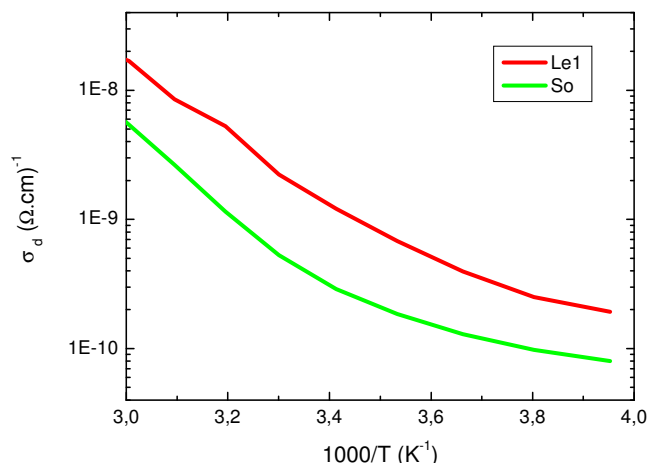


Figura 7.25 - Gráfico da condutividade em função da temperatura para a camada I nos reactores “Le” e “So”.

A condutividade à temperatura ambiente tem os valores de  $\sigma = (2,3 \times 10^{-9} \pm 0,3 \times 10^{-9})$   $(\Omega.cm)^{-1}$  e  $\sigma = (5,9 \times 10^{-10} \pm 0,1 \times 10^{-10})$   $(\Omega.cm)^{-1}$ , respectivamente para “Le” e “So”, com uma correspondente energia de activação de  $\Delta E = (0,53 \pm 0,02)$  eV e  $\Delta E = (0,56 \pm 0,03)$  eV. A fotossensibilidade obtida com uma iluminação AM1.5 com  $100 \text{ mW/cm}^2$  é cerca de  $5,06 \times 10^5$  e cerca de  $2,88 \times 10^5$  para “Le” e “So”, respectivamente.

O tipo de ligações Si-H existentes no filme de silício intrínseco depositado em silício cristalino foi determinado pela técnica de FTIR. A figura 7.26 mostra o espectro obtido.

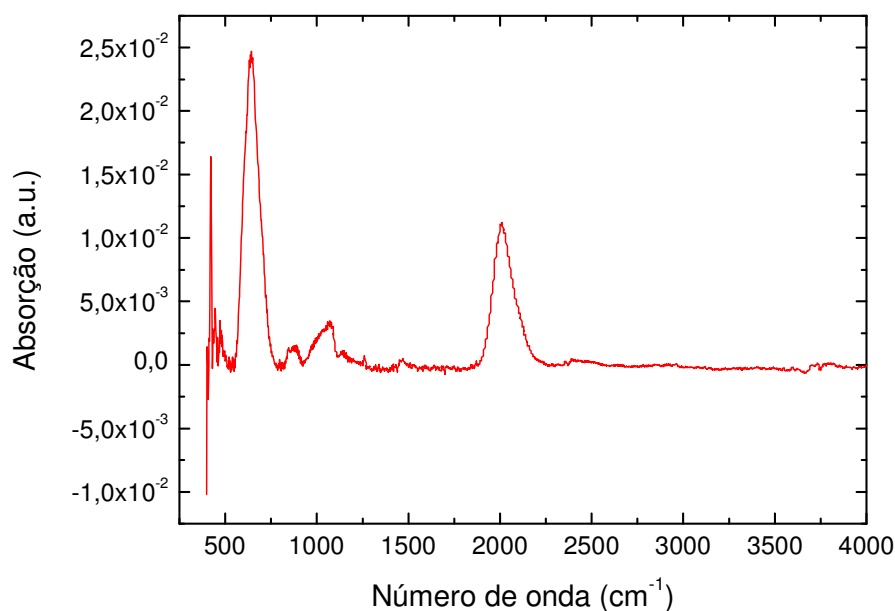


Figura 7.26 - Espectro de absorção obtido pela técnica de FTIR.

Pelo gráfico pode verificar-se que existe um pico bastante elevado aos  $630\text{ cm}^{-1}$  e outro aos  $2000\text{ cm}^{-1}$  que correspondem respectivamente às vibrações de “*Rocking/Wagging*” e “*Stretching*” para a ligação Si-H. Para além disso, o espectro não apresenta nenhum pico associado às vibrações “*stretching*” das ligações Si-H<sub>2</sub> ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ). Tal é indicativo de um filme compacto em que o factor R tende para zero [11].

$$R = \frac{[\text{Si-H}_2]}{[\text{Si-H}] + [\text{Si-H}_2]} \cong 0$$

A figura 7.27 apresenta a imagem da superfície da junção PIN produzida, obtida por microscopia electrónica de varrimento. A morfologia superficial da amostra mostra que esta é formada por agregados de grãos que se supõe serem amorfos devido ao facto dos espectros de difracção de Raios-X apresentarem apenas uma bossa, típica de materiais amorfos.

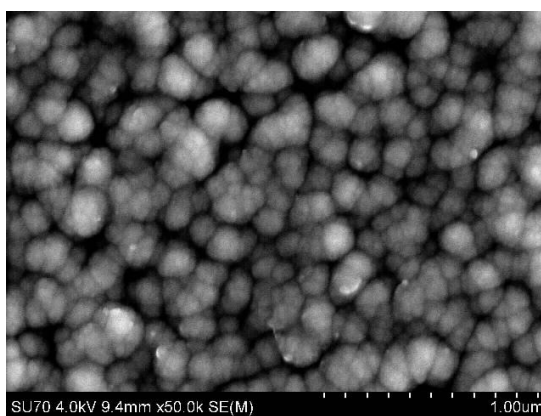


Figura 7.27 - Imagem de SEM da superfície do silício produzido ao longo deste trabalho prático.

Pela técnica de AFM observa-se a topografia da superfície do silício pelas imagens 2D e 3D, obtidas ao longo de um varrimento de  $5\mu\text{m}$ , apresentadas nas imagens seguintes.

Na figura 7.28 mostra-se a Imagem 3D da superfície do silício amorfo na qual se verifica que a película de silício é uniforme.

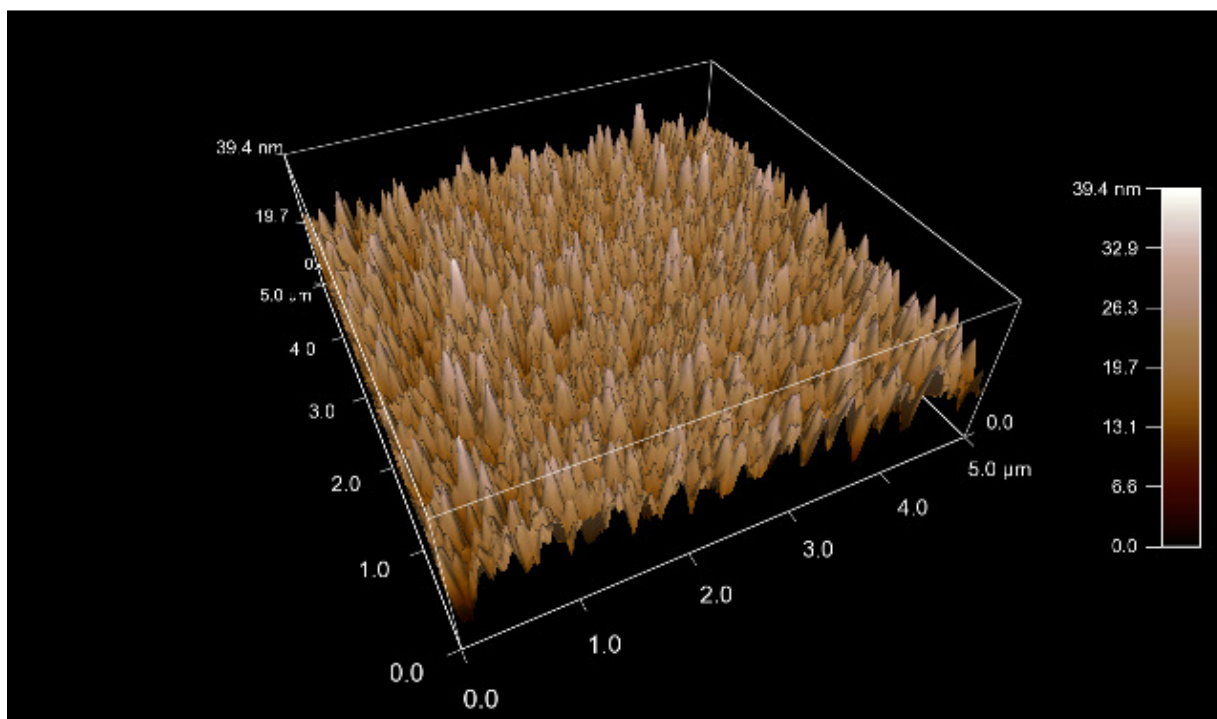


Figura 7.28 - Imagem 3D da superfície do silício obtida por AFM.

As imagens da figura seguinte são imagens 2D obtidas por AFM, relativas à morfologia da superfície do silício e à fase existente, num varrimento de  $5\mu\text{m}$  na amostra estudada.

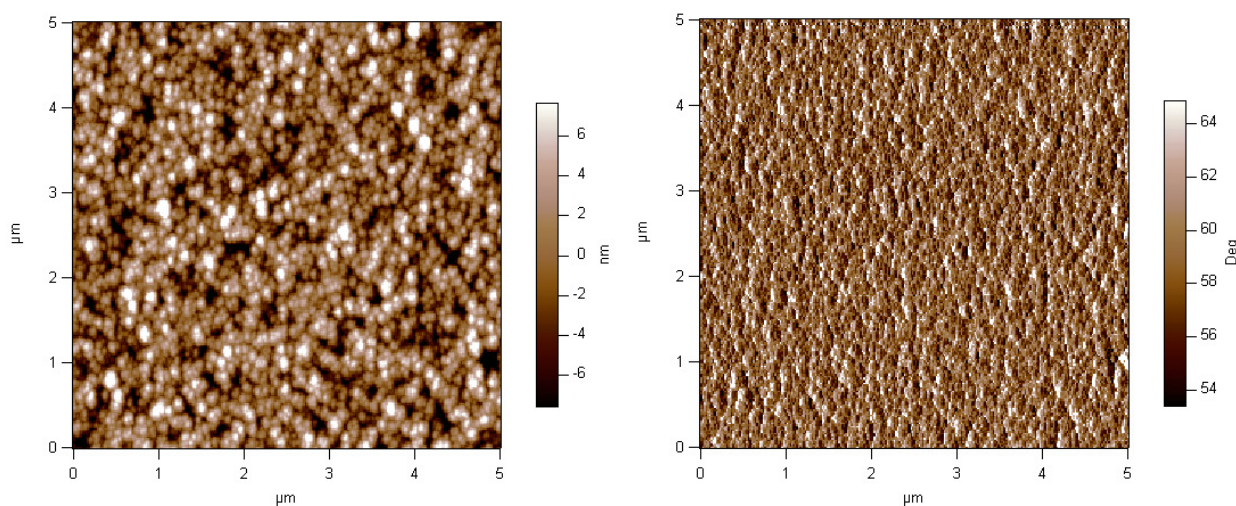


Figura 7.29 - Esquerda) Imagem morfológica da superfície do silício; direita) Imagem do traçado de fase existente no silício.

O filme fino de silício amorfo apresenta um valor de rugosidade média de 3.783 nm.

Na camada intrínseca foi também estudada a influência da diluição de silano em hidrogénio. A figura 7.30 apresenta uma ampliação na região correspondente às vibrações *stretching* das ligações Si-H do espectro de absorção de FTIR para camadas intrínsecas de a-Si:H produzido com diluições de 0, 90 e 95%.

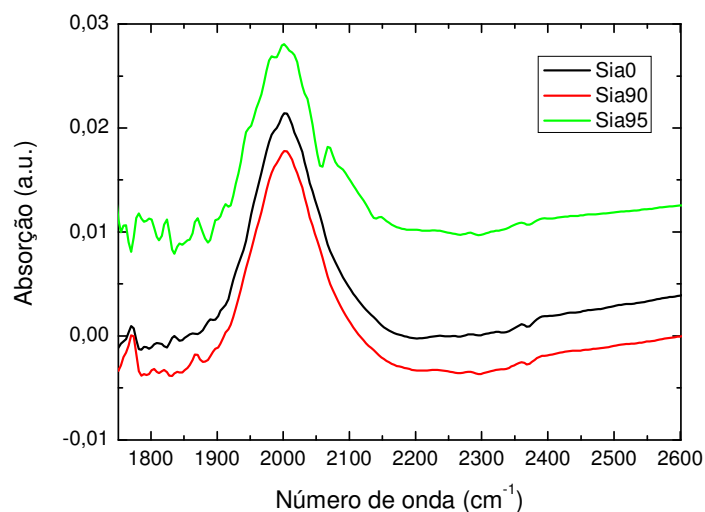


Figura 7.30 - Gráfico de absorção obtido pela técnica de FTIR.

Para diluições na ordem dos 95%, surge um pico para um número de onda aproximado de  $2100\text{cm}^{-1}$ . O pico típico do a-Si:H é próximo dos  $2000\text{cm}^{-1}$ .

O aparecimento do pico a  $2100\text{cm}^{-1}$  no caso do silício amorfo está associado a ligações Si-H<sub>2</sub> mas para grandes diluições em H<sub>2</sub> o aparecimento do pico a  $2100\text{cm}^{-1}$  tem sido correlacionado com a vibração das ligações Si-H em filmes de Silício micro-nanocristalino [60].

### 7.2.3 Camada n

Após a deposição da camada n nos reactores “Le” e “So”, efectuou-se o mesmo tipo de caracterização realizada nas camadas p e i. A figura 7.31 mostra o espectro da transmitância especular dos filmes produzidos nos dois reactores estudados.

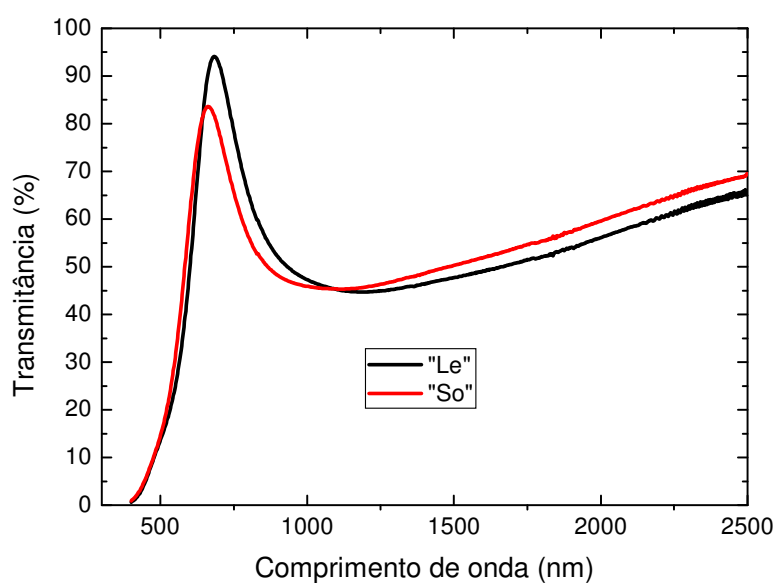


Figura 7.31 - Espectro da transmitância para a camada n nos reactores “Le” e “So”.

Como é visível no gráfico, a transmitância da camada n é semelhante em ambos os reactores.

Na figura 7.32, apresenta-se variação de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para a determinação do hiato óptico.

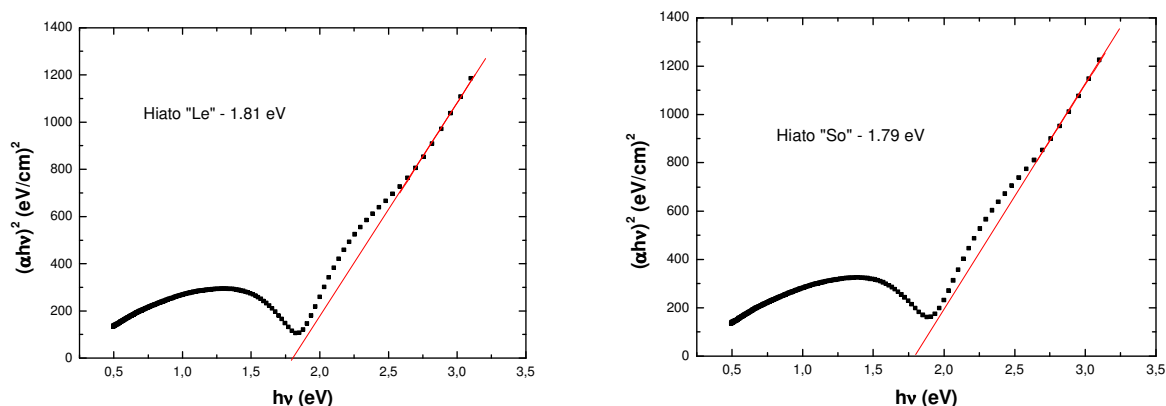


Figura 7.32 - Variação de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  da camada n para cada um dos reactores "Le" e "So".

O valor do  $E_{op}$  obtido nas duas amostras é semelhante, sendo  $(1,81 \pm 0,01)$  eV e  $(1,790 \pm 0,006)$  eV, respectivamente para as amostras produzidas em "Le" e "So".

Na figura 7.33 apresenta-se o gráfico da condutividade em função da temperatura para a camada n em ambos os reactores.

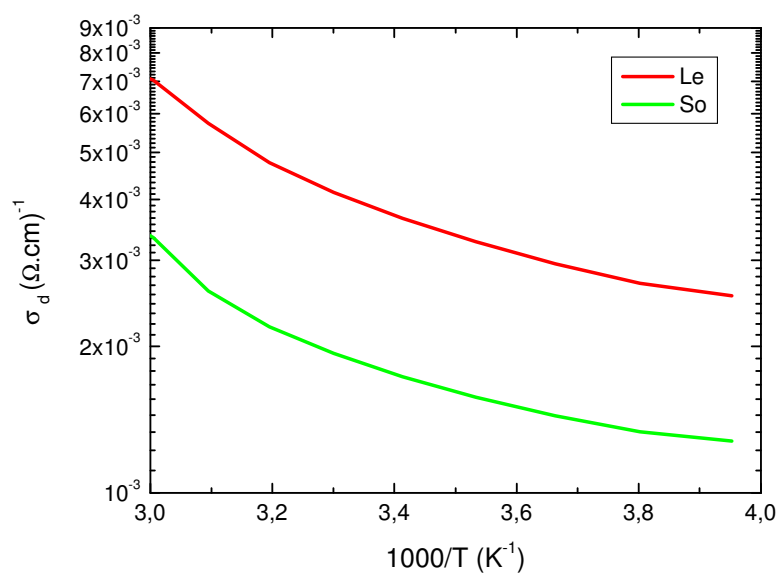


Figura 7.33 - Gráfico da condutividade em função da temperatura para a camada n dos reactores "Le" e "So".

Os valores da condutividade à temperatura ambiente são  $\sigma = (0,003 \pm 0,001) (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  e  $\sigma = (0,003 \pm 0,001) (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  para as camadas n produzidas em “Le” e “So” respectivamente, correspondendo também valores de energia de activação de  $\Delta E = (0,19 \pm 0,01) \text{ eV}$  e  $\Delta E = (0,193 \pm 0,002) \text{ eV}$ .

Na tabela 7.4 apresenta-se um resumo das principais propriedades dos filmes produzidos em ambos os reactores. Os resultados mostram que os reactores reproduzem os filmes quando utilizadas as mesmas condições de deposição.

Tabela 7.4 – Resumo das propriedades electro-ópticas das camadas n, i e p nos dois reactores.

Camadas	Propriedades electro-ópticas	Reactor “Le”	Reactor “So”
<b>p</b>	<b><math>E_{op} \text{ (eV)}</math></b>	1,99±0,01	2,030±0,006
	<b><math>\sigma_{amb.} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}</math></b>	$2,8 \times 10^{-8} \pm 0,3 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-7} \pm 0,5 \times 10^{-7}$
	<b><math>\Delta E \text{ (eV)}</math></b>	0,248±0,003	0,254±0,001
<b>i</b>	<b><math>E_{op} \text{ (eV)}</math></b>	1,87±0,01	1,85±0,02
	<b><math>\sigma_{amb.} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}</math></b>	$2,3 \times 10^{-9} \pm 0,3 \times 10^{-9}$	$5,9 \times 10^{-10} \pm 0,1 \times 10^{-10}$
	<b><math>\Delta E \text{ (eV)}</math></b>	0,53±0,02	0,56±0,03
<b>n</b>	<b><math>E_{op} \text{ (eV)}</math></b>	1,81±0,01	1,790±0,006
	<b><math>\sigma_{amb.} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}</math></b>	$3 \times 10^{-3} \pm 1,0 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$
	<b><math>\Delta E \text{ (eV)}</math></b>	0,19±0,01	0,193±0,002

Apesar de não se verificarem diferenças significativas entre os reactores, foi no reactor “Le” que foram realizados a maioria dos depósitos.

## 8 Células solares semi-transparentes

As células solares semi-transparentes produzidas no decorrer deste trabalho têm uma estrutura semelhante às células teste. As semi-transparentes foram depositadas em substratos de dimensão 4cmx4cm com diferentes geometrias. Estas células foram produzidas nas mesmas condições das células teste que apresentam na figura 8.1 a curva característica e a sua resposta espectral.

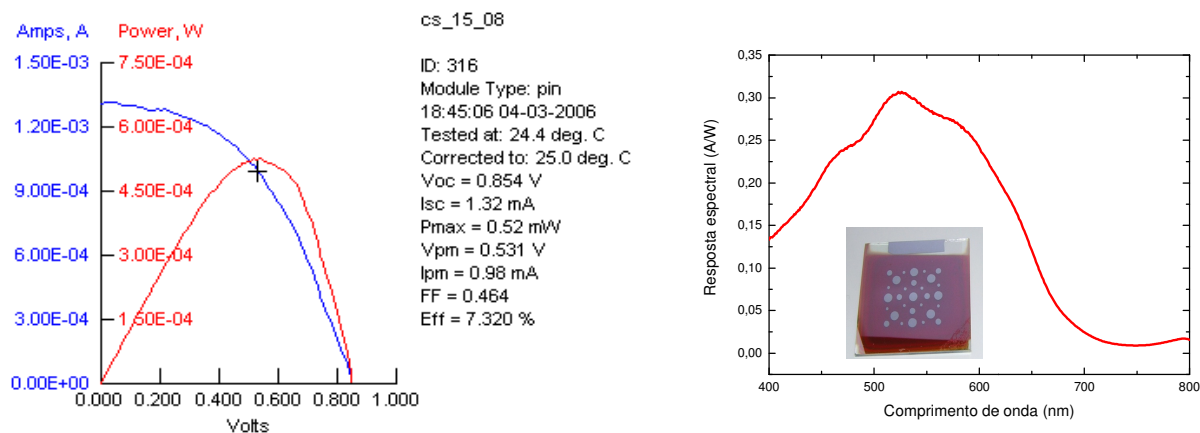


Figura 8.1 - Caracterização das células solares teste de silício amorfo: esquerda) curva I-V; direita) resposta espectral.

A figura 8.2 mostra uma imagem obtida por SEM da estrutura das células produzidas, na qual é facilmente visível as camadas de TCO, junção PIN e alumínio.

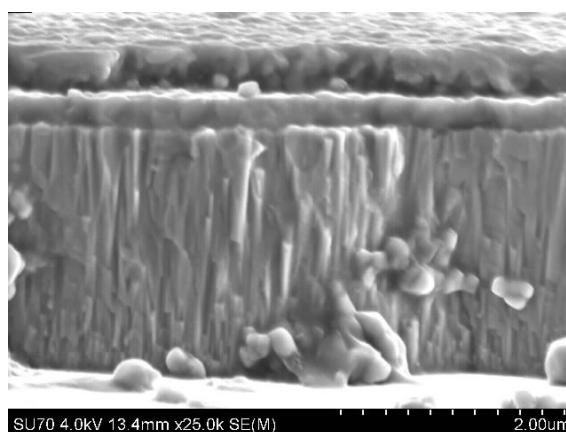


Figura 8.2 - Imagem obtida por SEM do corte transversal de uma célula solar produzida.



## 8.1 Células realizadas e testadas

Na figura 8.3, mostra-se a fotografia de um dos protótipos de uma célula solar semi-transparente de dimensão 4cmx4cm produzida. A sua caracterização eléctrica está representada na figura 8.4 e a resposta espectral na figura 8.5.



Figura 8.3 - Fotografia de um protótipo de uma célula solar de dimensão 4cmxcm.

A curva I-V da figura 8.4 foi obtida com um simulador solar constituído por lâmpadas de halogéneo com uma radiação incidente de  $4,70 \times 10^{-2} \text{ mW/cm}^2$ .

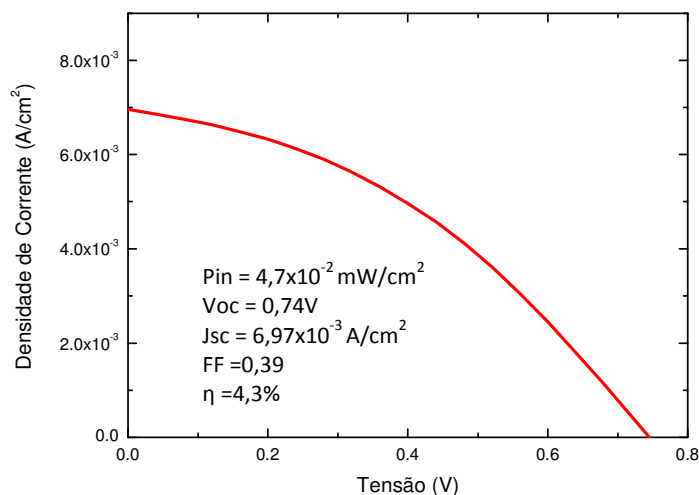


Figura 8.4 - Curva característica de uma célula solar semi-transparente de dimensão 4cmx4cm, cujo padrão é o xadrez apresentado na figura anterior.

Tal como seria de esperar, após o processamento e tendo em conta uma área substancialmente maior comparativamente com a célula teste (situada no gráfico da figura 8.1), existe uma diminuição dos parâmetros eléctricos:  $P_{max}$ ,  $\eta$ , FF e  $V_{oc}$ .

Na figura 8.5 mostra-se a curva da resposta espectral da mesma célula.

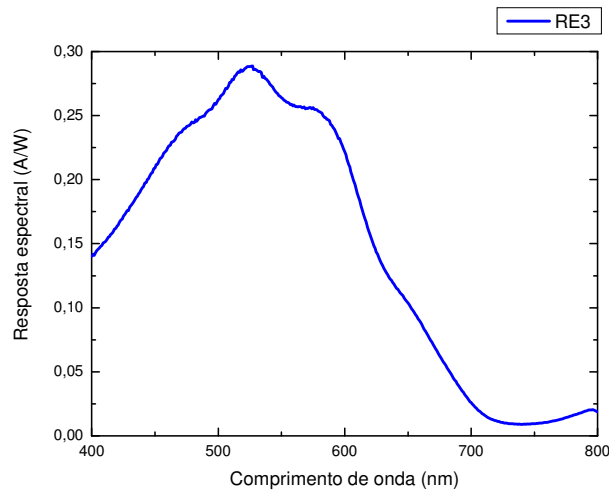


Figura 8.5 - Curva da resposta espectral da célula acima caracterizada.

A célula apresenta uma resposta espectral máxima de 0,28A/W para o comprimento de onda aproximado de 550nm.

A figura 8.6 apresenta a fotografia de uma célula solar semi-transparente de dimensão 10cmx10cm com um valor de transmitância média de 37%. Esta célula foi caracterizada determinando-se a sua curva característica I-V e resposta espectral.



Figura 8.6 - Célula solar semi-transparente em funcionamento produzida em substrato de 10cmx10cm.

As figuras seguintes, 8.7 e 8.8, são respectivas à curva I-V e à resposta espectral da célula solar semi-transparente referida na figura 8.6.

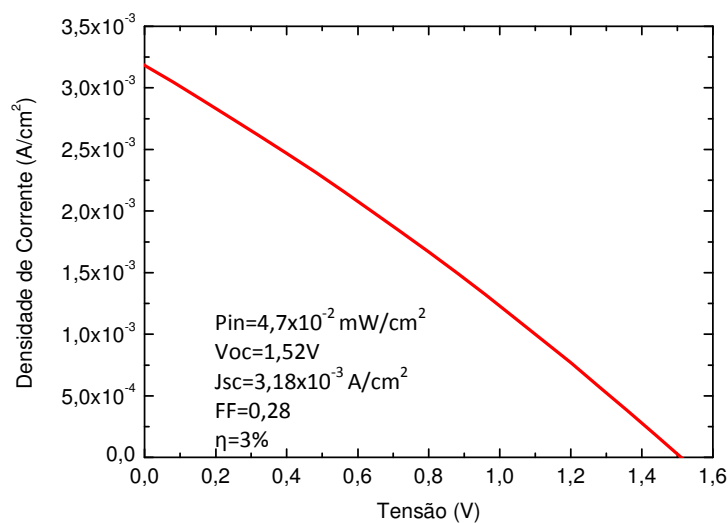


Figura 8.7 - Curva I-V de uma das células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm produzidas neste trabalho.

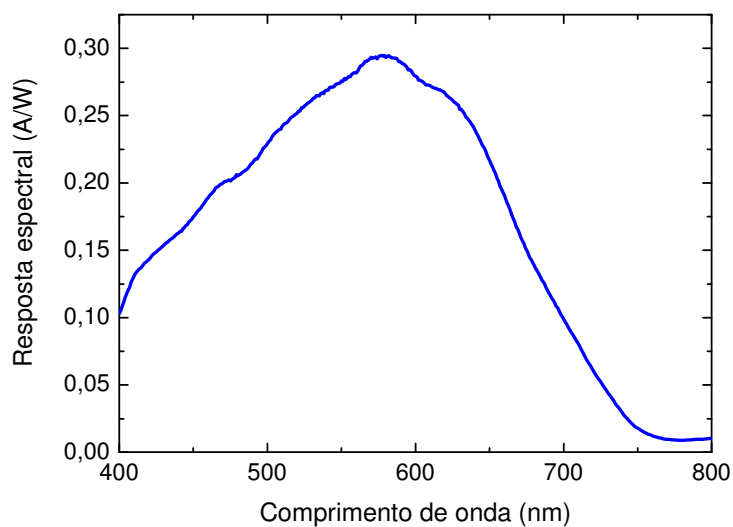


Figura 8.8 - Curva da resposta espectral da célula referida na figura 39.

Verifica-se que a célula apresenta um máximo de  $0,30 \text{ A/W}$  para comprimentos de onda de cerca de  $570 \text{ nm}$ .

## 9 Protótipos

O protótipo final consistiu em realizar um pequeno demonstrador fotovoltaico semi-transparente, isto é, uma pequena janela formada por um caixilho onde são colocados quatro vidros de 10cmx10cm com células solares semi-transparentes. Para além disso, era intenção final deste trabalho integrar as células semi-transparentes com as janelas electrocrómicas desenvolvidas por outro colega.

### 9.1 Células 10cmx10cm num caixilho

Apresenta-se na figura 9.1, a fotografia de um caixilho de alumínio com quatro espaços de dimensão 10cmx10cm, os quais serão ocupados por células solares semi-transparentes da mesma dimensão.



Figura 9.1 - Fotografia do caixilho de alumínio composto por quatro células solares semi-transparentes, neste exemplo, com quatro padrões diferentes.

## 9.2 Janelas inteligentes

As janelas electrocrómicas permitem controlar a luminosidade ou promover a privacidade, através da sua capacidade de mudar de cor, estas fazem parte da nova geração das chamadas janelas inteligentes onde se consegue controlar a sua transmitância em resposta a um estímulo eléctrico. A configuração básica de um dispositivo electrocrómico usado em encontra-se esquematizada na figura 9.2.

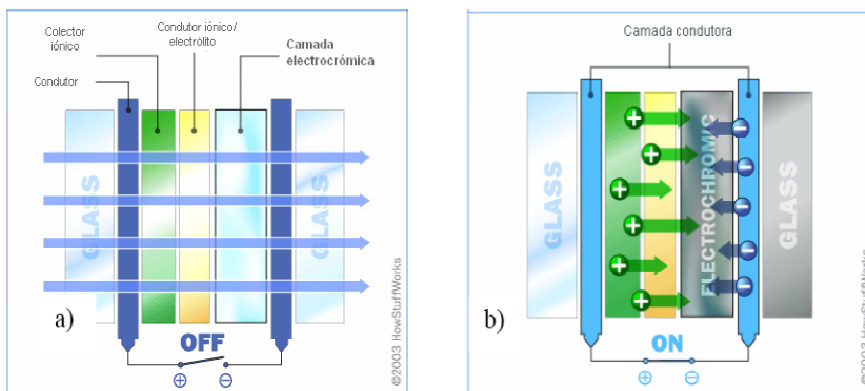


Figura 9.2 - Esquema da configuração do dispositivo para aplicação em janelas EC: a) estado OFF b) estado ON [47].

Para que estas janelas electrocrómicas possam comutar do seu estado ON para o estado OFF e vice-versa, é necessária uma tensão e uma corrente apropriadas.

Um dos possíveis modos de fornecer essa tensão à célula é precisamente através das células solares semi-transparentes.

A incorporação de uma célula solar na janela electrocrómica tem como finalidade tornar a janela auto-regulável, isto é, tirando partido da fotossensibilidade da célula solar, quando esta é irradiada o sinal de tensão da célula é elevado e pode ser usado para actuar a janela electrocrómica e portanto comutá-la para o estado colorido.

Para obter a tensão necessária à comutação da janela de transmitância regulável, podem-se interligar várias células em série.

A figura 9.3 mostra um esquema ilustrativo da integração num mesmo substrato de uma janela electrocrómica com células solares integradas semi-transparentes.



Figura 9.3 - Ilustração da integração de uma janela electrocrômica com uma célula solar – Janela Inteligente.

Para a realização deste “dispositivo inteligente” começou-se por depositar o contra-eléctrodo (material) em cima do TCO da célula solar semi-transparente (onde anteriormente havia sido removido o alumínio e o silício das zonas fora do padrão). Verificou-se que cerca de três dias após se ter espalhado e secado o contra-eléctrodo em cima da célula, o alumínio da superfície da célula, o qual forma o padrão, reagiu com o contra-eléctrodo.

Prosseguindo na tentativa de conseguir as janelas inteligentes, continuou-se o processo sem depositar o contra-eléctrodo. Para tal, num outro vidro depositou-se TCO e WO3 de forma a construir a estrutura apresentada na figura 9.3 e colocou-se o electrólito no meio dos dois substratos de vidro (célula solar e o vidro/TCO/WO3). Após os tempos de secagem, as janelas inteligentes foram testadas em condições na rua ao sol e constatou-se que a célula fornecia a tensão e corrente necessárias ao funcionamento do dispositivo electrocrômico. Isto é, a amostra colorava e descolorava consoante a interligação dos contactos. Para a janela ficar opaca ligou-se o alumínio da célula ao TCO do dispositivo electrocrômico, para ficar transparente ligaram-se ambos os TCOs.

A figura 9.4 mostra as fotografias dos primeiros protótipos das “janelas inteligentes” desenvolvidos.



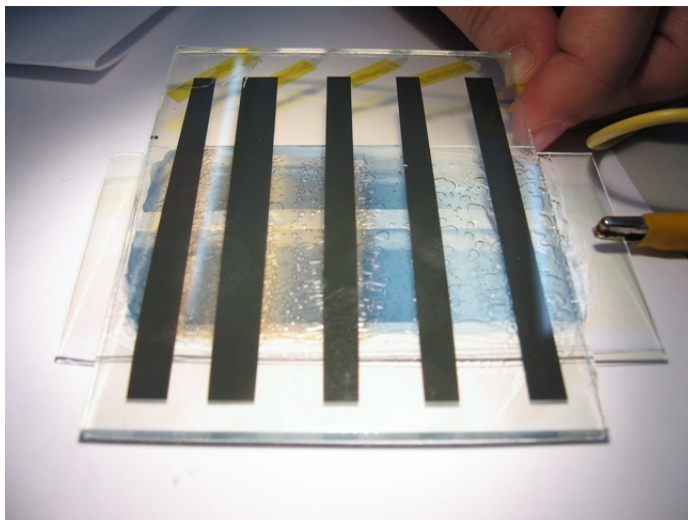
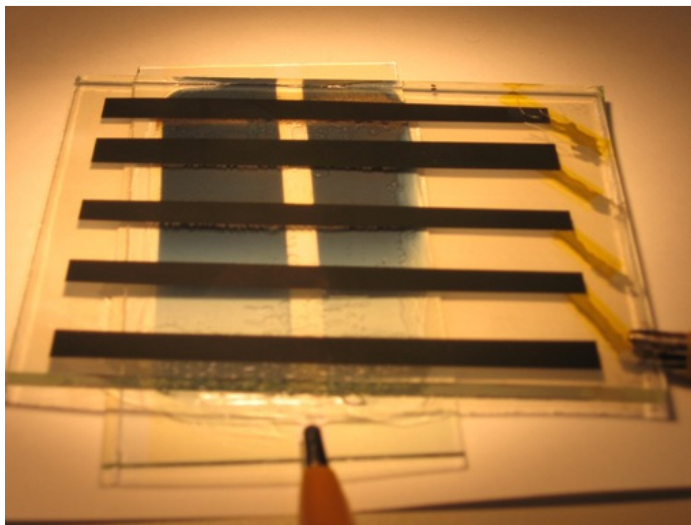


Figura 9.4 - Primeiros protótipos de “janelas inteligentes” desenvolvidos.

## 10 Conclusões e perspectivas futuras

Do estado da arte é possível concluir que existem previsões que indicam que num futuro próximo, 30-40 anos, 80% da energia produzida a nível mundial será de origem renovável. Dentro das energias renováveis o fotovoltaico representará cerca de 30%. Nesta área, a integração arquitectónica do PV em edifícios contribuirá para uma boa fatia do mercado. Deste modo, este trabalho pretendeu dar um pequeno contributo para que num futuro próximo seja possível ter fachadas e/ou janelas a produzir energia em vez das actuais fachadas/janelas envidraçadas passivas.

O objectivo final do projecto foi alcançado, tendo-se produzido uma pequena janela, onde foram integradas células solares semi-transparentes. Embora o protótipo não esteja optimizado, o conceito foi demonstrado e a respectiva optimização poderá consistir no trabalho futuro a desenvolver.

Para chegar ao protótipo final foram realizadas várias etapas: 1) a reprodução e optimização das células solares de estrutura PIN produzidas por PECVD utilizando radiofrequência de 13,6MHz e 27,3MHz; 2) a definição dos padrões teste e produção das células solares semi-transparentes; 3) Escalonamento das células teste (4cmx4cm) para a maior área possível de produzir nos reactores existentes, 10cmx10cm.

A reprodução das condições de deposição das células anteriormente produzidas e optimizadas nos reactores utilizados foi uma tarefa árdua pois a faixa de variação das condições de deposição da camada i é muito estreita, e é também dependente do operador. Assim, a primeira fase do projecto consistiu em reproduzir as células cujo rendimento é de 8,67% com Voc de 0,91V; Jsc de 13,5mA/cm<sup>2</sup>, FF de 0,53. Da correspondente curva da resposta espectral, conclui-se que estas células apresentam um pico de 0,30A/W aos cerca de 550nm.

Ao longo do trabalho, foram também comparados dois dos reactores que constituem o sistema de PECVD utilizado, “sistema das três câmaras”, o reactor “So” com o “Le”. Para tal, realizaram-se depósitos das camadas n, i e p exactamente com as mesmas condições de deposição nos dois reactores, sendo estas posteriormente caracterizadas. Das medidas obtidas relativas ao hiato óptico ( $E_{op}$ ), condutividade à temperatura ambiente ( $\sigma_{amb}$ ) e energia de activação ( $\Delta E$ ), não se verificaram diferenças significativas, isto é, os reactores são semelhantes e as condições de deposição reprodutíveis.



Na segunda fase, definiram-se os padrões/ geometrias nas células semi-transparentes de modo a obter uma transmitância de 50%. Foram escolhidos os melhores padrões e após a produção de inúmeras células solares semi-transparentes, foi escolhida a que apresentou uma melhor relação de transmitância/energia gerada. Da caracterização dessa célula semi-transparente obteve-se a sua curva característica I-V quando iluminada com uma radiação de  $4,7 \times 10^{-2} \text{ mW/cm}^2$ , através da qual se determinaram os parâmetros eléctricos: uma tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) de 0,74V; uma densidade de corrente ( $J_{sc}$ ) de  $6,97 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ; um factor de forma (FF) de 0,39 e uma eficiência ( $\eta$ ) cerca de 4,3%. Da correspondente curva da resposta espectral, conclui-se que estas células apresentam um pico de 0,28A/W aos cerca de 550nm.

Do mesmo modo, procedeu-se à produção e caracterização das células solares semi-transparentes de dimensão 10cmx10cm e obteve-se as seguintes características eléctricas:  $V_{oc}=1,52\text{V}$ ;  $J_{sc}=3,18 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ;  $FF=0,28$  e  $\eta=3\%$ . Estes valores não são coerentes com os valores apresentados pelas células semi-transparentes de menor dimensão, pelo facto de se tratar de dispositivos fotovoltaicos com diferentes junções eléctricas. As células de maior dimensão são dispositivos constituídos por dupla junção amorfa (p-i-n/p-i-n), ou seja, células tandem, enquanto as outras são células são uma junção p-i-n de silício amorfo.

Das diversas células solares de dimensão 10cmx10cm produzidas, foram escolhidas quatro e colocadas num caixilho de alumínio, como objectivo de demonstrar a tecnologia estudada e desenvolvida. Um protótipo de uma pequena janela com células semi-transparentes, que pode perfeitamente ser incorporada e adaptada em todos os edifícios e fachadas, substituindo o actual vidro das janelas. Deste modo, o vidro deixaria de ter um comportamento passivo e passaria a activo, produzindo alguma energia eléctrica.

A parte final deste trabalho foi ocupada com a realização de um protótipo de uma “janela inteligente”. Foram utilizadas diversas células solares semi-transparentes (dimensão 10cmx10cm) e produzidos diversos protótipos em funcionamento, como se pode verificar no capítulo 9 desta dissertação. A célula solar fornece a tensão eléctrica necessária para que o electrocrómico altere o estado colorado para descolorado e vice-versa. Foram colocados várias “janelas inteligentes” no exterior ao sol, e sem o auxílio de qualquer fonte de tensão, a janela foi alterando a sua coloração.

### Perspectivas futuras

O trabalho futuro a desenvolver passa pela optimização das células solares semi-transparente de junção simples em substrato 10cmX10cm onde os micro-curto-circuitos põem em causa o bom funcionamento das células. Portanto é um ponto que deve ser estudado e melhorado.

Relativamente às “janelas inteligentes” o conceito está demonstrado, mas existe necessidade de optimizá-las no sentido de melhorar a degradação por parte do electrólito e também no que diz respeito à degradação que este induz nas películas das células que constituem a célula solar.

Outra solução que pode ser considerada como uma alternativa à solução aqui proposta é estudar e optimizar células solares semi-transparentes onde a transparência é dada pela elevada transmitância das películas que constituem as células. Tal pode ser conseguido com filmes mais finos ou então com heterojunções entre o Si amorfo e óxidos semicondutores.

Em termos de aplicabilidade industrial das células semi-transparentes estudadas neste trabalho esta só seria viável substituindo a parte da fotolitografia por erosão através de laser ou então utilizando máscara mecânica na deposição das diferentes camadas que constituem as células.

## 11 Bibliografia

- [1] Ciênciaviva2005, “Guia da energia solar”, <http://www.cienciaviva.pt/rede/energia/himalaya2005/home/guia4.pdf>, acedido em Janeiro de 2007.
- [2] RUTHER, R. “Instalações solares fotovoltaicas integradas a edificações urbanas e interligadas à rede eléctrica pública”, departamento de engenharia civil, Florianópolis, 2000.
- [3] Maria João Rodrigues, “Centro de Estudos em Inovação Tecnologia e Políticas de Desenvolvimento”, Revista SPES- energia solar fotovoltaica, 24/05/2006.
- [4] Rui M.G.Castro, “Energias Renováveis e Produção Descentralizada”, IST – Secção de Energia, Lisboa, 2007.
- [5] [Http://www.aream.pt](http://www.aream.pt), acedido em Fevereiro de 2008.
- [6] <http://pt.wikipedia.org/wiki>, acedido em Janeiro de 2008
- [7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous silicon](http://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous_silicon), acedido em Abril de 2008.
- [8] Semicondutores Amorfos, UNL, 2002.
- [9] Hugo Águas, “Influência da Configuração dos Eléctrodos de R.F. de um Reactor de PECVD nas Propriedades dos plasmas”, tese de mestrado, Monte de Caparica, 1999.
- [10] R.C.Chittick, J.H.Alexander and H.F.Sterling.J.Electrochemical Soc.116,(1969)77.
- [11] Leandro José Raniero, “Produção e Caracterização de Células Fotovoltaicas de Silício Nano-Estruturado produzido por Plasma de 27,12 MHz”, Tese de Doutoramento, Lisboa, 2005.
- [12] Angelo Luiz Gobbi, “ESTUDO DO SILÍCIO AMORFO HIDROGENADO (a-Si:H) APLICADO À PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES”, tese de mestrado, UNICAMP, 1988.
- [13] R.F. Martins, “A CONVERSÃO DE ENERGIA DE ORIGEM FOTOVOLTAICA BASEADA EM CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO MONOCRISTALINO; POLICRISTALINO; AMORFO”, FCT-UNL, 1985.
- [14] Electrónica básica; <http://www.eletronica24h.com.br/cursoeletronica/cursoEN1/aulas/Aula002.htm>, acedido em Novembro de 2008.
- [15] European Photovoltaic Industry Association (EPIA), <http://www.epia.org>, acedido em Outubro 2008.
- [16] European Renewable Energy Council (EREC), diversos documentos, [http://www.erec.org/fileadmin/erec\\_docs/Documents](http://www.erec.org/fileadmin/erec_docs/Documents), acedido em Outubro 2008.

- [17] Boletim da Biblioteca Virtual de Energia (BBVE), <http://cin.cnen.gov.br/boletimBVE/fevereiro2007/index.html>, acedido em Fevereiro de 2008.
- [18] “Priorities for the renewable energy research”, EREC, Prof. Arthouros Zervos, [http://www.iea.org/Textbase/work/2005/renewable/Session1/PrioritiesRenewEnergy\\_AZ.pdf](http://www.iea.org/Textbase/work/2005/renewable/Session1/PrioritiesRenewEnergy_AZ.pdf), acedido em Setembro 2008.
- [19] “Photovoltaic Technologies”, <http://www.pvresources.com/en/technologies.php>, acedido em Setembro de 2008.
- [20] Isabel Ferreira, Conservação e Conversão de Energia – Apointamentos de aulas, FCT-UNL, 2004.
- [21] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, <http://www.las.inpe.br/cesar/Infrared/juncoes.htm>, acedido em Fevereiro de 2008.
- [22] R.W.Miles, K.M.Hynes, I.Forbes, “Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials”, UK, 51 (2005) 1-42.
- [23] Photovoltaics CDROM, Christiana Honsberg and Stuart Bowden, <http://www.udel.edu/igert/pvcdrom>, diversos capítulos acedidos em Setembro de 2008.
- [24] D.E.Carlson and C.R.Wronsky, Appl. Phys.Lett 28, 671 (1976).
- [25] Y.Hamakawa, “Mass production of large-area integrated thin-film silicon solar-cell module”, Thin – Film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and Its Applications”, [1437-0379] 13 (2004) 150 -162.
- [26] “Panorama actual da utilização da energia solar fotovoltaica e o trabalho do Labsolar nesta área”, Dr. Ricardo Ruther, LABSOLAR – laboratório de energia solar, UFSC, <http://www.eletrica.ufu.br/siteatual/laboratorios/nerfae/fotovolt.pdf>, acedido em Agosto de 2008.
- [27] R.W.Miles, Photovoltaic solar cells: Choice of materials and production methods, UK, Vacuum 80 (2006)1090-1097.
- [28] A.M.Ali, S.Hasegawa, “Effect of hydrogen dilution on the growth of nanocrystalline silicon films at high temperature by using plasma-enhanced chemical vapor deposition”, Thin Solid Films 437 (2003) 68-73.
- [29] Sukti Hazra, Swati Ray, “Nanocrystalline silicon as intrinsic layer in thin film solar cells”, SOLID STATE COMMUNICATIONS 109 (1998) 125-128.

- [30] C.C. Theron, A. Gordijn, P.C.P. Bronsveld *et al*, "Improved stability of intrinsic nanocrystalline Si thin films deposited by hot-wire chemical vapor deposition technique", *Thin Solid Films* 515 (2007) 8040-8044.
- [31] T.Matsumoto, M.Kondo, S.V.Nair, Y.Masumoto, "Inverted Staebler-Wronski effect in nanocrystalline silicon", *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, 227 (1998) 320-323.
- [32] P.J.Verlinden, A.W. Blakers, K.J.Weber, et al, Sliver solar cells: A new thin-crystalline silicon photovoltaic technology, Australia, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3422-3430.
- [33] Lawrence L.Kazmerski, "Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150 (2006) 105-135.
- [34] S.Hegedus, "Thin Film Solar Modules: the low cost, high throughput and versatile alternative to Si wafers", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14 (2006), 393-411.
- [35] Photovoltaics - Europe, Sanyo <http://www.sanyo-component.com/mc/products/photovoltaics/technical-information/hit-cell-technology.html>.,  
acedido em Abril de 2008.
- [36] Sharp, <http://www.sharp-world.com/corporate/news/061115.html>,  
acedido em Setembro de 2007.
- [37] SUNTECH, MSK, <http://www.msk.ne.jp/en/glass.shtml#2>,  
acedido em Agosto de 2008.
- [38] "Energia fotovoltaica", <http://www.agores.org/Publications/CityRES/Espanol/Mataro-ES-espanol.pdf>,  
consultado em Agosto de 2008.
- [39] [www.us.schott.com/photovoltaic](http://www.us.schott.com/photovoltaic) acedido em Julho de 2008.
- [40] [http://www.fv-sonnenenergie.de/publikationen/gesamt\\_02.pdf](http://www.fv-sonnenenergie.de/publikationen/gesamt_02.pdf),  
acedido em Abril de 2008.
- [41] Solar Products for Life on Earth - XsunX, <http://www.XsunX.com> acedido em Maio Abril de 2008.
- [42] Suntech Power, [http://www.msk.ne.jp/en/case\\_study.shtml](http://www.msk.ne.jp/en/case_study.shtml),  
acedido em Agosto de 2008.
- [43] "Transparent multi-crystalline silicon PV modules", Energy division,  
[http://www.ultraflexgroup.it/eng/ute/htmlmoduli\\_fotovoltaici/mod\\_trasp.html](http://www.ultraflexgroup.it/eng/ute/htmlmoduli_fotovoltaici/mod_trasp.html),  
acedido em Abril de 2008.
- [44] "Coligação para a era solar", Miguel Centeno Brito – FCUL, <http://solar.fc.ul.pt/p4.pdf>,  
acedido em Abril de 2008.

- [45] TCB – Thermal Conductive thermal, [www.tcbonding.com/sputtering.html](http://www.tcbonding.com/sputtering.html), acedido em Fevereiro de 2008.
- [46] [http://www.alacritasconsulting.com/sputter\\_deposition\\_for\\_thin\\_films.html](http://www.alacritasconsulting.com/sputter_deposition_for_thin_films.html), acedido em Maio de 2008.
- [47] [www.howstuffworks.com](http://www.howstuffworks.com), acedido em Fevereiro de 2008.
- [48] Emanuel Dâmaso Rodrigues Proença, “A Energia Solar Fotovoltaica em Portugal: Estado-da-Arte e Perspectivas de Desenvolvimento”, Tese de Mestrado, Lisboa, 2007.
- [49] O. Hartley, J. Malmström, A. Milner, “Driving the PV Industry towards Competitiveness”, Q-Cells AG, 2006
- [50] “PV: One of Our Core Future Energy Sources, The photovoltaics industry, today and tomorrow”, RTS Corporation, [http://www.iea-pvps.org/workshops/0611zurich/presentations/2\\_rts-ikki.pdf](http://www.iea-pvps.org/workshops/0611zurich/presentations/2_rts-ikki.pdf), acedido em Maio de 2008.
- [51] “PV in Japan: Current status”, RTS Corporation, Hiroshi MATSUKAWA, [http://www.iea-pvps.org/workshops/0712fukuoka/presentations/9\\_japan\\_rts.pdf](http://www.iea-pvps.org/workshops/0712fukuoka/presentations/9_japan_rts.pdf), acedido em Maio de 2008.
- [52] Joint Research Centre (JRC), PV Status Report 2007, “Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics”.
- [53] Albano Cavaleiro, Maria Teresa Vieira, “Engenharia de Superfícies e Degradação e Protecção de Superfícies”, Textos de apoio às disciplinas, 1995.
- [54] Marketbuzz 2009, “The Leading Annual World Solar PV Industry Report”, <http://www.solarbuzz.com/Marketbuzz2009>, acedido em Março de 2009.
- [55] “Energia fotovoltaica: manual sobre tecnologias, projecto e instalação”, <http://www.greenpro.de/po/fotovoltaico.pdf>, acedido em Setembro de 2008.
- [56] Martin A.Green, “Thin-film solar cells: review of materials, Technologies and commercial status”, Springer Science (2007) 18:S15–S19, DOI 10.1007/s10854-007-9177-9
- [57] A. V. Shah\*, H. Schade, M. Vanecek, et al, “Thin-film Silicon Solar Cell Technology”, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS, 2004; 12:113–142 (DOI: 10.1002/pip.533).
- [58] “Sharp to Introduce Two New Thin-Film Solar Modules (Jpn)”, Renewable Energy World; <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2006/11/sharp-adds-two-new-thin-film-solar-modules>, acedido em janeiro de 2008.

- [59] Rodrigo Marques de Oliveira, “Propriedades eléctricas e ópticas de junções PIN de materiais semicondutores III-V sobre substratos de GaAs orientados na direção [311]A e [211]A”, dissertação de mestrado, Brasil, 2003.
- [60] Ruud E. I Schropp and Miro Zeman in “Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells, ed by Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998, cap. 3, pg 54].
- [61] E. Fortunato et al, “Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications”, Solar Energy Materials & Solar Cells (2008), doi:[10.1016/j.solmat.2008.07.009](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.07.009)